PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 13 — 1. Juli 1933 — Redaktionsschluß für Nr. 15 am 14. Juli 1933. — 34. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

W. Schlegelmilch, Die elektrische Festigkeit flüssiger Isolierstoffe bei hohen Frequenzen. S. 497.

H. Breternitz, Untersuchungen über die Suszeptibilität von Salzen der Eisengruppe mit einer abgeänderten Quinckeschen Methode. S. 507.

W. Gerlach und E. Riedl, Spektralanalytische und elektrische Untersuchungen an reinstem Platin. Mit Tafel V. S. 516.

S. Etinger, Über die positiven Lichtenbergschen Figuren. S. 522.

K. Fritz, Über konvergente Röntgenstrahlen. S. 525.

Besprechungen:

E. Borel, Zeit und Raum. Von Euklid bis Einstein. S. 527.

G. Jaffé, Zwei Dialoge über Raum und Zeit. S. 528.

S. Friedlaender, Kant gegen Einstein. Fragelehrbuch. (Nach J. Kantu. E. Marcus.) S. 528.

H. Koschmieder, Dynamische Meteorologie. S. 528.

G. Mahler †, Physikalische Formelsammlung. S. 528.

L. Tamari, Die Materie, ihr Wesen, ihre Trägheit und ihre Schwere. S. 528.

Personalien. S. 528.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die elektrische Festigkeit flüssiger Isolierstoffe bei hohen Frequenzen.

Von Werner Schlegelmilch.

(Mitteilung aus dem Technisch-Physikalischen Institut der Universität Jena.)

Einleitung.

Über die elektrische Festigkeit flüssiger Isolierstoffe ist in den letzten Jahren eine große Reihe von Untersuchungen veröffentlicht worden. Sie beziehen sich alle auf niederfrequente und auf Gleichspannungen; über Messungen bei hohen Frequenzen liegen nur wenige Angaben im Falle gedämpfter Schwingungen vor. Nachdem nun die Generatoren zur Erzeugung ungedämpfter hoher Frequenzen so weit entwickelt worden sind, daß man die zum Durchschlag nötige Energie erzeugen kann, ist es möglich geworden, das Durchschlagproblem auch von dieser Seite zu betrachten. Es besteht hierfür sowohl ein theoretisches als auch ein praktisches Interesse[1]).

Außerdem ist ein Zusammenhang zwischen dem Hochfrequenzdurchschlag und dem Verlustwinkel bei den entsprechenden Frequenzen wahrscheinlich. Deshalb sind auch Verlustwinkelmessungen wünschenswert.

Im folgenden werden daher Untersuchungen mitgeteilt, die sich sowohl auf ein technisches Öl als auch einen chemisch wohldefinierten Körper, das Xylol, bei Frequenzen von $4 \cdot 10^5$ bis $1{,}2 \cdot 10^7$ Hz ($\lambda = 750 - 25$ m) erstrecken.

Die Versuchsanordnungen.

Der Generator.

Zur Erzeugung der für den Durchschlag notwendigen Hochfrequenzspannungen wurde eine Versuchsanordnung gewählt, deren Schaltung aus Fig. 1 ersichtlich ist. Die Röhre R (Telefunken RS 207 II) mit einer Leistung von 1,5 kVA wird in Dreipunktschaltung betrieben.

Als Kondensatoren C im Schwingungskreis dienen Glimmerkondensatoren der Firma Lorentz, denen zwecks Feineinstellung Drehkondensatoren parallelgeschaltet sind. Die Selbstinduktion des Schwingungskreises besteht aus zwei Teilen: der Spule L und den mit ihr in Reihe liegenden Kopplungswindungen L_K. Es war zweckmäßig, den Generator und den Meßkreis getrennt aufzubauen; deshalb wurden die Kopplungswindungen L_K an zwei parallelen, 3 m langen Drähten vom Generator G zum Meßkreis M fortgeführt.

Die Erzeugung der hohen Spannungen geschah durch Lufttransformatoren (Teslaspulen) L_T, die in ihrer Eigenwelle erregt wurden und die für die verschiedenen Frequenzen folgende Dimensionen besaßen:

1) Nikuradse, E. u. M. **50**, 470, 1932; Gyemant, Physik. Zeitschr. **30**, 33, 1929, dortselbst Literaturzusammenstellung. Naeher, Arch. f. Elektrotechn. **21**, 169, 1929.

Tabelle I.

λ	Länge	Durchmesser	Windungszahl	Drahtdurchmesser
750 m	37 cm	10 cm	720	0,5 mm
350 m	16 cm	6,8 cm	310	0,5 mm
125 m	14 cm	6,8 cm	120	1 mm

Parallel zur Teslaspule lagen die Funkenstrecke F und die noch näher zu beschreibende Anordnung zur Spannungsmessung HV.

Die Regulierung der Spannung geschah durch Änderung der Röhrenheizung.

Eine plötzliche Steigerung der Spannung sowie eine genau definierte Steigerungsgeschwindigkeit waren aus verschiedenen Gründen nicht möglich, nämlich einmal infolge der langsamen Erwärmung des Heizfadens und einer von der Heizung abhängigen Wellenlängenänderung, die ein Nachstimmen des Senders erforderte, das andere Mal infolge der Anschwingzeit des Rohres.

Für die Wellenlänge von 25 m wurden ein Rohr mit größerer Leistung (Telefunken RS 224) und, um zu große Energieausstrahlung zu vermeiden, an Stelle der Teslaspule ein definierter geschlossener Schwingungskreis verwandt.

Die Funkenstrecken.

Die Ölfunkenstrecke war nach den hierfür geltenden VDE-Vorschriften gebaut[1]). Es wurden zwei verschiedene Elektrodenformen benutzt: Kugelkalotte gegen Kugelkalotte und Kugelkalotte gegen Spitze. Die Kugelkalotten hatten einen Krümmungsradius von 25 mm. Die Spitze war als Kegel mit einem Winkel von 20° ausgebildet. Der Elektrodenabstand ließ sich zwischen 0 und 10 mm variieren und war an einer Mikrometerteilung direkt ablesbar. Das Gefäß faßte $^1/_2$ Liter.

Für die Messung der Durchschlagspannungen bei Drucken, die unterhalb vom Atmosphärendruck liegen, erwies sich die Konstruktion eines besonderen Gefäßes als notwendig. Es bestand aus zwei Teilen: dem eigentlichen Flüssigkeitsbehälter und einem aufgeschliffenen Deckel mit dem Ansatzrohr zur Pumpe. Deckel und Gefäß wurden durch einen Gummiring abgedichtet. Auf die seitlich eingeschmolzenen Durchführungen konnten die schon beschriebenen Elektroden aufgeschraubt werden. Ihr Abstand wurde durch Lehren gemessen.

Die Spannungsmessung.

Eine statische Messung der Spannung kam von vornherein nicht in Frage, denn bei hohen Frequenzen besteht eine nicht ohne weiteres zu bestimmende Frequenzabhängigkeit des Instrumentes. Ferner sind die Sprüherscheinungen um ein Vielfaches stärker als bei Niederfrequenz, so daß die hierdurch verursachten Fehler groß sind.

Aus diesen Gründen wurde die Meßanordnung, die HV Fig. 1 angibt, entwickelt. L_7 ist die Teslaspule, parallel zu ihr liegen zwei über ein Amperemeter hintereinandergeschaltete Kondensatoren C_1 und C_1'. Das Amperemeter mißt den Verschiebungsstrom in den Kondensatoren. Sein Ausschlag ist der Spannung proportional.

Um ein möglichst großes Übersetzungsverhältnis des Transformators zu erhalten, dürfen die im Schwingungskreis liegenden Kondensatoren C_1 und C_1' nicht sehr groß sein.

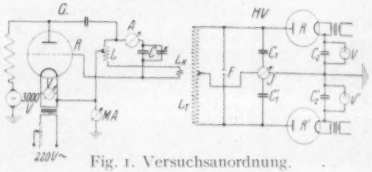

Fig. 1. Versuchsanordnung.

Da außerdem erwünscht ist, daß durch die Meßanordnung möglichst wenig Energie verbraucht wird, so darf nur mit schwachen Strömen, also wiederum mit kleinen Kondensatoren, gearbeitet werden. Die exakte Messung dieser nur wenige Zentimeter ($^1/_2$ bis 2 cm) großen Kapazitäten bietet aber Schwierigkeiten, weshalb eine Berechnung der Spannung aus dem Strom nicht möglich war und das Instrument J in Spannungen geeicht werden mußte, was dadurch geschah, daß die halbe Spannung der Spule über die Röhren R bzw. R' gleichgerichtet und am Kondensator C_2 bzw. C_2' statisch gemessen wurde. Die ganze Anordnung muß in ihrer Schaltung und dem Aufbau vollkommen symmetrisch gehalten werden, da sonst kapazitive Nebenschlüsse zur Erde zu Meßfehlern Anlaß geben. Aus diesem Grunde liegt das Milliamperemeter J in der Mitte der gleich großen Kondensatoren C_1 und C_1'. Es befindet sich also, da die Spule L_7 in der Mitte geerdet ist, auf dem Potential Null gegen Erde. Hierdurch ist sowohl die vollkommen undefinierte Kapazität des Instrumentengehäuses, die sicher von der Größenordnung der Kondensatoren C_1 ist, eliminiert, als auch eine Gefährdung des empfindlichen Instrumentes vermieden.

Durch die Gleichrichteranordnung darf die Symmetriebedingung infolge einseitiger Erdung der Spule nicht gestört werden. Deshalb erdet man die Mitte der Spule und mißt nur die halbe Spannung. Man hat auf diese Weise noch den Vorteil, daß man gewissermaßen den Meßbereich des statischen Voltmeters verdoppelt.

1) E. T. Z. 1923, S. 600.

Da man den Spannungsmittelpunkt der Spule L_T nie ganz genau finden kann, ist es notwendig, beide Spannungshälften zu messen und zu addieren. Zu diesem Zwecke sind nicht unbedingt zwei Gleichrichter erforderlich, sondern man kann mit einem umschaltbar angeordneten Ventil auskommen.

Über die einzelnen Teile der Anordnung sollen noch einige Angaben gemacht werden:

Die Kondensatoren C_1 und C_1' bestanden aus je zwei Kreisplatten von 4 cm Durchmesser, deren Abstand sich zwischen 0 und 60 mm variieren ließ. Auf diese Weise war es möglich, den Strom J durch die Kapazitäten zu ändern, also verschiedene Meßbereiche des Instrumentes J einzustellen. Es wurde so z. B. für $\nu = 4 \cdot 10^5$ Hz durch drei bestimmte Abstände für drei Bereiche geeicht: 0–15 kV, 0–30 kV, 0–50 kV. Natürlich war für jede andere Wellenlänge eine neue Eichung erforderlich. Als Instrument J diente ein frequenzunabhängiges Thermoinstrument mit einem Meßbereich von 0–30 Milliampere. Als Kondensatoren C_2 wurden Minosflaschen von Schott verwandt. Die Ventile waren so gebaut, daß sie eine möglichst kleine Anoden-Kathodenkapazität hatten, um kapazitive Erdschlüsse zu vermeiden. Die Heiztransformatoren standen zur Vermeidung von Sprüherscheinungen und Überschlägen in Öl. Als Hochspannungsvoltmeter diente ein Instrument von Hartmann & Braun mit einem Meßbereich von 14 kV. Es konnte also das Instrument J bis zu 28 kV geeicht werden. Da sich – wie zu erwarten war – ein vollkommen linearer Verlauf der Eichkurven ergab, wurden die Punkte bei noch höheren Spannungen durch Verlängerung der Eichkurve gefunden, was solange erlaubt ist, als an den Kondensatoren kein Sprühen auftritt.

Auf diese Weise läßt sich die Spannung im Durchschnitt mit einer Genauigkeit von etwa 3 Proz. ermitteln.

Bei der höchsten benutzten Frequenz ($1{,}2 \cdot 10^7$ Hz) wird der beschriebene Aufbau zu groß und gibt durch kapazitive Nebenschlüsse zu viel Verluste. Deshalb wurde in diesem Falle nur durch Gleichrichten der halben Spannung bei strenger Wahrung der Symmetrie gemessen und die Gesamtspannung durch Multiplikation mit 2 erhalten. Der Symmetriepunkt der nur aus wenigen Windungen bestehenden Spule läßt sich durch Abtasten sehr genau ermitteln.

Die Methode und die Anordnung zur Messung des Verlustwinkels.

Außer der Bestimmung der Durchschlagsspannung sollte auch der Verlustwinkel der untersuchten Stoffe bestimmt werden. Seiner Messung lag die Methode der Substitution eines bekannten Widerstandes zugrunde. Die Messungen wurden in einer Apparatur vorgenommen, die schon früher zur Bestimmung des Verlustwinkels fester Isolatoren entwickelt worden war[1]). Ihre Schaltung ist in Fig. 2 angegeben. G ist der Generator für die gewünschte Wellenlänge. Der Schwingungskreis K besteht aus einer Spule,

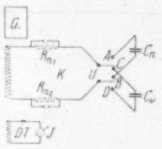

Fig. 2.
Die Anordnung zur Messung des Verlustwinkels.

zwei kurz schließbaren Widerständen R_{n1} und R_{n2} (0,5 bzw. 1 Ohm) und je nach Stellung des Umschalters U aus C_n oder C_v als Kapazität. Der Kreis ist vollkommen symmetrisch gebaut. Der Umschalter U gestattet die Verwendung von C_n oder C_v als Kreiskapazität, wobei die Zuleitungen bis zu den Punkten A, B, C, D der Kondensatoren symmetrisch und elektrisch gleichwertig gehalten sind. Die Wellenlänge des Meßkreises wurde durch Auswechseln der Spulen variiert. Ein Detektorkreis DT diente zum Aufsuchen der Resonanz zwischen Schwingungskreis und Generator und zur Messung der relativen Stromstärke im Resonanzmaximum. Die Eigendämpfung des Kreises wurde durch Verwendung starker und kurzer Kupferleitungen kleingehalten.

Die ganze Messung besteht lediglich in der Beobachtung dreier Ausschläge $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ des Instrumentes im Detektorkreis, die jeweils dem Resonanzmaximum des Schwingungskreises:

1. bei eingeschaltetem C_n,
2. bei eingeschaltetem C_n und R_n,
3. bei eingeschaltetem C_v ohne R_n

entsprechen.

Bedeutet R_0 den Eigenwiderstand des Kreises, R_n den Substitutionswiderstand und R_v den Ersatzwiderstand für den Verlustkondensator, dann ist

$$\frac{R_0 + R_n}{R_0} = \frac{i_1}{i_2}, \quad \frac{R_0 + R_v}{R_0} = \frac{i_1}{i_3}.$$

Daraus ergibt sich

$$R_v = R_n \frac{\frac{i_1}{i_3} - 1}{\frac{i_1}{i_2} - 1}.$$

1) L. Rohde u. W. Schlegelmilch, E. T. Z. 1933.

Weil die Ausschläge des Instrumentes im Detektorkreis proportional dem Quadrat der Ströme i im Meßkreis sind, so können an Stelle der Ströme i die Wurzeln aus den Ausschlägen α gesetzt werden, also

$$R_v = R_a \frac{\sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_3} - 1}}{\sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1}}$$

und

$$\operatorname{tg}\delta = R_v w C .$$

In der beschriebenen Anordnung läßt sich der Verlustwinkel mit einer Genauigkeit von $\pm$ 3 Proz. bestimmen.

Die Kondensatoren für die Verlustwinkelmessung.

Im beschriebenen Schwingungskreis werden abwechselnd zwei Kondensatoren verwendet, der eine von ihnen, C_n, ist ein möglichst verlustfreier Normalkondensator, der andere, C_v, der Kondensator mit dem Verlustdielektrikum. Der Normalkondensator C_n bestand aus zwei Kreisplatten, die sich in einem Abstand von 0 bis 2 mm gegeneinander verschieben ließen. Er war nach eingehenden Untersuchungen als nahezu verlustfrei gefunden worden ($\operatorname{tg}\delta < 2 \cdot 10^{-5}$). Der Kondensator C_v muß so gebaut sein, daß seine Eigenverluste gering sind gegen die des Verlustdielektrikums. Es wurde deshalb ein Meßkondensator konstruiert, dessen Eigenverluste nahezu 0 und dessen Aufbau vollkommen symmetrisch war. Er bestand aus zwei hintereinandergeschalteten Zylinderkondensatoren, von denen jeder folgendermaßen gebaut war: der äußere Zylinder hatte einen Metallboden und diente gleichzeitig als Flüssigkeitsbehälter. Der innere Zylinder war mittels einer Achse an einer Glasplatte befestigt und konnte so, an dieser hängend, in den äußeren Zylinder eingeführt werden. Die Skizze der Fig. 3 gibt die

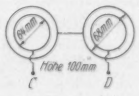

Fig. 3.
Die Schaltung der Flüssigkeitskondensatoren.

Maße und die Schaltung der Kondensatoren wieder. Durch den beschriebenen Aufbau blieb die Symmetrie der Meßanordnung erhalten und die Messungen zeigten sich einwandfrei reproduzierbar. Die Kapazität der hintereinandergeschalteten Kondensatoren betrug etwa 100 cm.

Ergebnisse.

Reinheitsgrad und Durchschlagspannung.

Die bisher angestellten Untersuchungen über den Einfluß von Verunreinigungen auf die elektrische Festigkeit flüssiger Isolatoren bei Gleich- und niederperiodischen Spannungen[1]) führten zu dem Ergebnis, daß schon geringe Spuren von Verunreinigungen eine mehr oder weniger starke Herabsetzung der Festigkeit bewirken. In ganz besonders hohem Maße tritt diese Herabsetzung beim Vorhandensein geringer Mengen absorbierten Wassers in Erscheinung. Es ist deshalb notwendig, vor allen Untersuchungen eine möglichst weitgehende Reinigung der Flüssigkeit vorzunehmen, um einwandfreie Werte zu erhalten. Sie besteht im wesentlichen in einer Filtration, einer Trocknung durch Erhitzen oder Einpressen hygroskopischer Stoffe und in einer Destillation.

Außer der Reinheit des zu untersuchenden Isolierstoffes spielt auch die der Elektroden eine Rolle. Sie muß durch regelmäßiges Putzen und wenn nötig durch Abschmirgeln und Polieren erreicht werden.

Es war deshalb die erste Aufgabe der vorliegenden Arbeit festzustellen, wie groß der Einfluß von Verunreinigungen auf die elektrische Festigkeit bei hochfrequenten Spannungen ist und wie weit die Reinigung der flüssigen Isolierstoffe getrieben werden muß, um einigermaßen reproduzierbare Werte zu erhalten.

Die Verunreinigungen vergrößern die Leitfähigkeit der flüssigen Isolierstoffe. Bei niederperiodischen Spannungen überwiegt nun der Strom, der durch die Leitfähigkeit hervorgerufen wird, wesentlich gegenüber dem kapazitiven Strom zwischen den Elektroden. Im Falle von hochfrequenten Spannungen ist es gerade umgekehrt. Schon aus diesem Grunde war ein geringer Einfluß der Verunreinigungen zu erwarten.

Es wurden deshalb Vergleichsmessungen bei 50 und $4 \cdot 10^8$ Perioden angestellt. Dabei kamen zur Untersuchung:

1. Fabrikneues Öl.
2. Öl, das einen Bodensatz von Wasser enthielt.
3. Öl, dem 2 Proz. Ölsäure zugefügt waren.
4. Öl, das durch ein Schottsches Filter[2]) gesaugt war.
5. Öl, das einige Stunden im Vakuum unter dauerndem Umrühren auf 80° erhitzt und dann filtriert worden war.

1) Nikuradse, a. a. O.; Gyemant, a. a. O.
2) Prausnitz u. Obenaus, Zeitschr. f. techn. Phys. **13**, 94, 1932.

Tabelle II.

ν	Neu	Feucht	Filtriert + 2% Ölsäure	Filtriert	Filtriert und getrocknet
50	Unter 100 KV			253	310 KV
$4 \cdot 10^5$	66	65	71	83	85 KV

Die Tabelle II enthält die Ergebnisse. Die Werte gelten für symmetrische Elektroden und 3 mm Abstand. Sie sind auf 10 mm Abstand bezogen und wurden durch Mittelbildung aus je fünf Messungen gewonnen. Das Ergebnis bestätigt die Vermutung, daß die Verunreinigungen für den Hochfrequenzdurchschlag von geringer Bedeutung sind. Bei einer noch nicht ins Extreme getriebenen Reinigung erhält man für 50 Perioden eine Steigerung der Durchschlagspannung um zirka 300 Proz., während sie bei $4 \cdot 10^5$ Perioden nicht ganz 30 Proz. ausmacht. Die Verwendung unsymmetrischer Elektroden führt zum gleichen Ergebnis.

In einer Arbeit von Beck[1]), die sich mit der Messung von Verlustwinkeln flüssiger Isolatoren bei sehr hohen Frequenzen befaßt, ergab sich – den eben geschilderten Beobachtungen entsprechend – nur ein geringer Einfluß der Verunreinigungen auf den Verlustwinkel.

Das gleiche gilt auch in bezug auf die Reinheit der Elektroden.

Da der Einfluß der Verunreinigungen sehr gering ist, so wurde für alle kommenden Versuche das Öl bei 80° und einem Druck von 10 bis 30 mm *Hg* durch ein Schottsches Filter gesaugt. Das bei den folgenden Versuchen benutzte Xylol konnte auch mit dem feinsten Filter nicht so weit gereinigt werden, daß es wasserklar wurde, es mußte deshalb destilliert werden.

Das für alle Versuche benutzte Öl war ein hellgelbes russisches Produkt, das die Hermsdorf-Schomburg-Isolatoren-AG. in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hatte. Das Xylol war ein handelsübliches Gemisch von Para-, Meta- und Orthoxylol.

Sämtliche folgenden Meßresultate wurden durch Mittelbildung aus 10 bis 15 Durchschlägen gewonnen.

Die Streuung.

Eine große Schwierigkeit bei der Untersuchung der Durchschlagfestigkeit liegt in der starken Streuung der Werte, die sich auch bei weitgehender Reinigung nie völlig beseitigen läßt. Die deutschen Forscher sehen die Ursache darin, daß die Reinigung doch noch nicht weit genug getrieben worden ist. Amerikanische Forscher[1]), die Beobachtungen über 5000 Durchschläge angestellt haben, sind der Ansicht, daß die Streuung nicht nur vom Reinheitsgrade abhängt, sondern auch eine Eigenschaft der Isolierstoffe selbst ist.

Obgleich im Hochfrequenzfalle die Verunreinigungen die Durchschlagspannung nicht wesentlich herabsetzen, läßt sich die Streuung der Werte auch durch Reinigung der Isolierstoffe nicht beseitigen, höchstens ein wenig herabsetzen. Sie betrug im Öl im allgemeinen 6 Proz., in Ausnahmefällen etwa 8 Proz. Für Xylol lag sie seiner größeren chemischen Homogenität entsprechend tiefer, nämlich bei 3–4 Proz. Diese Werte gelten für 1 mm Elektrodenabstand. Sie werden mit zunehmendem Abstand geringer und betragen bei 5 mm Abstand für Öl nur noch 4 Proz. Bei Verwendung von unsymmetrischen Elektroden ist die Streuung geringer als bei symmetrischen. Sie ist für alle Frequenzen ungefähr gleich. Bei der Betrachtung der Größenordnung der Streuung ist zu beachten, daß schon die Spannungsmessung nur auf zirka 3 Proz. genau ist. Es ist also die wirkliche Streuung geringer.

Die Beanspruchungsdauer.

Die Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Geschwindigkeit der Spannungssteigerung ließ sich aus schon angeführten Gründen nicht beobachten. Es kann nur gesagt werden, daß bei allen Untersuchungen die Geschwindigkeit zwischen $^1/_2$ und 2 kV/sec schwankte.

Es wurde aber versucht festzustellen, ob die Belastungsdauer irgendeine Rolle spielt, indem die Spannung bis kurz vor den Durchschlagswert gesteigert und die Ölprobe unter dieser Spannung stehengelassen wurde. Bei gereinigtem Öl zeigte sich kein Durchschlag. Nach einiger Zeit machte sich nur eine starke Erwärmung des Öles und zwischen den Elektroden eine Wärmeströmung bemerkbar. War das Öl verrußt, so kam es manchmal in unregelmäßigen Abständen zum Durchschlag. Die Erklärung hierfür liegt darin, daß hin und wieder ein größeres Rußteilchen zwischen die Elektroden gerät und durch Feldverzerrung und gewissermaßen durch Verkleinerung des Elektrodenabstandes den Durchbruch einleitet.

Der Einfluß des Elektrodenabstandes.

Der Einfluß des Elektrodenabstandes auf die Durchschlagspannung wurde an Öl und an Xylol für vier verschiedene Frequenzen

1) H. Beck, Diss. Jena 1932.

1) Hayden u. Eddy, Amer. Inst. of El. Eng. **41**, 138, 1922; E. u. M. **40**, 443, 1922.

($\nu = 4 \cdot 10^5$, $8{,}6 \cdot 10^5$, $2{,}4 \cdot 10^6$, $1{,}2 \cdot 10^7$ Hz oder $\lambda = 750$ m, 350 m, 125 m, 25 m) und bei symmetrischen und unsymmetrischen Elektroden untersucht. Die Ergebnisse sind in den Fig. 4

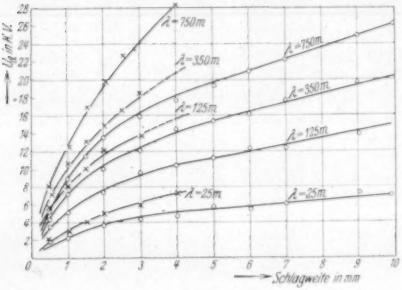

Fig. 4. Die Durchschlagspannung von Transformatorenöl in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand.
× Kugelkalotte gegen Kugelkalotte.
○ Kugelkalotte gegen Spitze.

und 5 eingezeichnet. Es ließen sich nicht für alle Frequenzen die notwendigen Spannungen erreichen, um Abstände bis zu 5 bzw. 10 mm zu

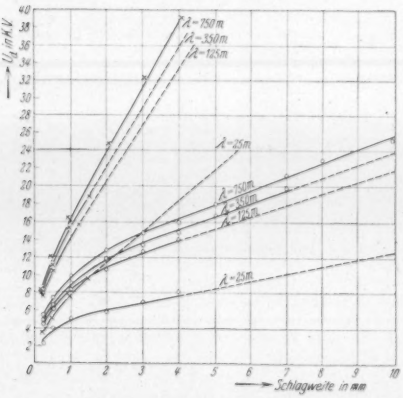

Fig. 5. Die Durchschlagspannung von Xylol in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand.
× Kugelkalotte gegen Kugelkalotte.
○ Kugelkalotte gegen Spitze.

durchschlagen. Die Kurven sind in diesen Fällen ihrem wahrscheinlichen Verlauf entsprechend weitergezeichnet. Der Kurvenverlauf ist in allen Fällen derselbe. Die Durchschlagspannung steigt mit dem Elektrodenabstand zuerst schnell, dann langsamer an, um schließlich angenähert eine lineare Funktion des Abstandes zu werden. Das bedeutet zuerst einen starken, dann langsamer werdenden Abfall der Durchschlagfeldstärke. Der Kurvenverlauf ist für symmetrische Elektroden durchweg steiler als für unsymmetrische. Die Werte von Xylol liegen höher als die von Öl.

Die Beobachtungen, die bei Gleich- und niederfrequenten Spannungen angestellt worden sind, führen in vielen Fällen[1]) zum ähnlichen Kurvenverlauf, während in anderen Fällen[2]) auch ein geradliniger Verlauf festgestellt wurde. Dieses unterschiedliche Verhalten ist nicht zu erklären. Wahrscheinlich liegen verschiedene Arten des Durchschlagsmechanismus zugrunde.

Frequenzabhängigkeit und Verlustwinkel.

Aus den Fig. 4 und 5 lassen sich auch die Kurven für die Frequenzabhängigkeit des Durchschlags entnehmen. In Fig. 6 sind diese Kurven für Öl sowie für Xylol bei einem Elektrodenabstand von 1 mm und symmetrischen Elektroden im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Die Durchschlagspannung von Öl wie auch von Xylol nimmt mit steigender Frequenz ab, und zwar ist der Abfall bei höheren Frequenzen

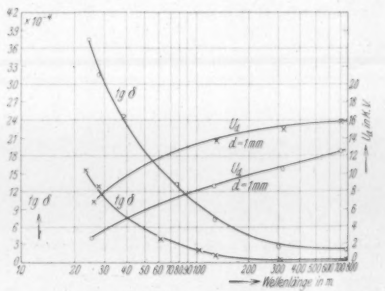

Fig. 6. Die Frequenzabhängigkeit der Durchschlagspannung und des Verlustwinkels.
○ Transformatorenöl. × Xylol.

steiler als bei niederen. Legt man den Schnitt durch die Kurven 5 und 6 an anderer Stelle als

1) Spaht, Arch. f. Elektrotechn. **12**, 331, 1923; K. Dräger, Arch. f. Elektrotechn. **13**, 366, 1924; J. Sorge, Arch. f. Elektrotechn. **13**, 189, 1924; R. Naeher, Arch. f. Elektrotechn. **21**, 169, 1929; A. Nikuradse, Arch. f. Elektrotechn. **22**, 305, 1929.

2) Schröter, Arch. f. Elektrotechn. **12**, 67, 1923; Y. Toriyama, Arch. f. Elektrotechn. **19**, 31, 1927; P. Shaw, Proc. Phys. Soc. London **20**, 289, 1906; E. Wedmore, Electrician **87**, 702, 1921; L. Inge u. A. Walter, Arch. f. Elektrotechn. **23**, 279, 1930.

bei 1 mm, so findet man, daß das Verhältnis der Durchschlagspannungen bei verschiedenen Frequenzen für entsprechende Abstände und entsprechende Elektrodenformen konstant ist.

Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den bei niederfrequenten Spannungen angestellten[1]). Man beobachtet in diesem Falle durchweg ein Steigen der elektrischen Festigkeit mit der Frequenz.

Die einzigen Untersuchungen bei hohen Frequenzen[2]), die vorliegen, sind mit gedämpften Schwingungen ($\nu = 3 \cdot 10^4$ und $\nu = 5 \cdot 10^5$ Hz) angestellt worden. Sie zeigen ebenfalls ein Wachsen der Festigkeit mit der Frequenz. Ihr Absolutwert liegt höher als bei Dauergleichspannungsbeanspruchung und entspricht einer Stoßbeanspruchung von $3 \cdot 10^{-4}$ und $4 \cdot 10^{-5}$ Sekunden. Dieses Verhalten des Öles gegen gedämpfte hochfrequente Schwingungen ist gerade entgegengesetzt dem bei ungedämpften. Dies liegt vielleicht daran, daß im Falle gedämpfter Schwingungen — wegen ihres schnellen Abklingens — mit einer reinen Stoßbeanspruchung gerechnet werden muß.

Um die schon eingangs erwähnte Vermutung des Zusammenhangs von Verlustwinkel und Durchschlagfestigkeit weiter zu bestätigen, zieht man am besten einen Vergleich beider in bezug auf die Abhängigkeit von der Frequenz heran, denn nur in diesem Falle ist es möglich, alle anderen Parameter, die den Durchschlag vielleicht noch beeinflussen können, konstant zu halten.

Beck[3]) hatte schon vergeblich versucht, bei niederen Frequenzen einen Zusammenhang zwischen Verlustwinkel und Durchschlagfestigkeit festzustellen. Um einen Vergleich von U_d und $\operatorname{tg}\delta$ im Hochfrequenzfelde anstellen zu können, wurde im selben Frequenzbereich, in dem die Durchschlagspannung gemessen wurde, der Verlustwinkel von Öl und von Xylol bestimmt. Die Ergebnisse sind mit in die Fig. 12 und 13 eingezeichnet. Es ergibt sich — wie schon vermutet —, daß Durchschlagfestigkeit und Verlustwinkel zueinander im umgekehrten Verhältnis stehen.

Der Einfluß der Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit der Durchschlagfestigkeit führt bei niederen Frequenzen, ebenso wie die Abhängigkeit vom Elektrodenabstand, zu voneinander verschiedenen Ergebnissen. Während einige Forscher[4]) ein Maximum feststellen, finden andere[1]) einen bis in die Nähe des Siedepunktes konstanten Verlauf und dann ein Fallen der Festigkeit. Xylol zeigt ebenfalls kein Maximum)[2]). Eine Erklärung der widersprechenden Ergebnisse läßt sich nicht geben.

Wie die Verhältnisse bei hohen Frequenzen liegen, zeigt die Fig. 7. Die Durchschlagspannung des Öles steigt von Temperaturen unter 0° bis in die Gegend von 100°, dort hat sie ihr Maximum und die Kurven beginnen wieder zu fallen. Beim Xylol ist der Anstieg der Kurven viel steiler; sie haben in der Nähe von 40° ein gut ausgeprägtes Maximum. Die Maxima verschieben sich mit steigender Frequenz sowohl für Öl als auch für Xylol ein wenig nach höheren Temperaturen.

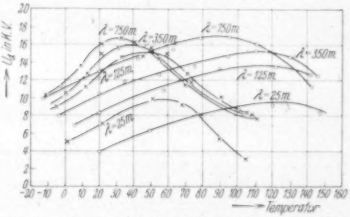

Fig. 7. Die Temperaturabhängigkeit der Durchschlagspannung.
○ Transformatorenöl. × Xylol. $d = 1$ mm.

Die Temperaturabhängigkeit der Durchschlagspannung wird nicht lediglich vom Verlustwinkel abhängen, sondern hier werden auch noch andere Parameter wie Siedepunkt, Dampfdruck und Viskosität, die selbst wieder Funktionen der Temperatur sind, eingehen. Es ist deshalb bei einem Vergleich von Verlustwinkel und Durchschlagfestigkeit nicht unbedingte Übereinstimmung zu erwarten. Entsprechende Messungen wurden nicht angestellt. Messungen für eine Wellenlänge von 20 m ($\nu = 1{,}5 \cdot 10^7$ Hz) lagen schon in einer Arbeit von Darmstädter[3]) vor. Der Verlustwinkel von Öl fällt stark mit steigender Temperatur, und Xylol zeigt ein schwaches Minimum bei 45°. Vergleicht man diese Kurven mit denen der Fig. 7, dann ergibt sich, daß der Verlauf der Kurven qualitativ einander entspricht.

Die Druckabhängigkeit.

Die Abhängigkeit der Durchschlagspannung vom Druck wurde nur für Öl zwischen 10 und 760 mm *Hg* untersucht. Die Untersuchung von

1) F. Köck, E. T. Z. **36**, 85, 1915; Dräger, a. a. O.; Sorge, a. a. O.
2) Naeher, a. a. O.
3) Beck, a. a. O.
4) R. M. Friese, Wissensch. Veröff. Siemens-Konzern **1**, 41, 1921; Sorge, Spaht, Toriyama, a. a. O.

1) Nikuradse, Arch. f. Elektrotechn. **22**, 305, 1929; Physik. Zeitschr. **29**, 778, 1928.
2) Sorge, a. a. O.
3) Darmstädter, a. a. O.

Xylol wurde deshalb unterlassen, weil der Versuch in einem geschlossenen Gefäß ausgeführt werden mußte und infolge der leichten Brennbarkeit des Xylols besonders bei niederen Drukken die Explosionsgefahr zu groß war.

Die Messungen wurden für symmetrische und für unsymmetrische Elektroden durchgeführt. Es ergaben sich dabei die Kurven der Fig. 8.

Die Versuche bei niederen Frequenzen führten ebenfalls zu einem Ansteigen der Durchschlagspannung mit dem Druck. Sorge und Friese[1]) finden einen linearen Verlauf. Untersuchungen an nichtentgasten Ölen[2]) führen bei niederen Drucken zu einem viel stärkeren Anstieg als bei höheren. Wurde das Öl entgast[2]), so ergab sich ein angenähert linearer Kurvenverlauf.

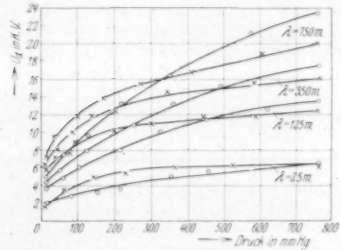

Fig. 8. Die Druckabhängigkeit der Durchschlagspannung von Transformatorenöl.
○ Kugelkalotte gegen Kugelkalotte. $d = 2{,}8$ mm.
× Kugelkalotte gegen Spitze. $d = 5{,}6$ mm.

Es wurde versucht, diesen Einfluß des Gasgehaltes auch bei hohen Frequenzen festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde ganz frisch filtriertes Öl benutzt. Da das Öl bei 10 mm *Hg* filtriert wurde und ganz feinverteilt aus den Poren des Schottschen Filters ausströmte, so mußte man eine verhältnismäßig gute Entgasung des Öles annehmen. Daß wirklich eine Entgasung eingetreten war, zeigte sich schon daran, daß beim Leerpumpen des Durchschlaggefäßes in frisch filtriertem Öl keine Gasblasen aufstiegen, während dies bei Öl, das längere Zeit an der Luft gestanden hatte, der Fall war. Trotz alledem ließ sich keine Änderung des Kurvenverlaufs feststellen. Bei niederen Frequenzen beobachtete Edler dagegen eine Änderung. Die Entgasung des von ihm benutzten Öles geschah allerdings durch Destillation im Vakuum, wo sie möglicherweise noch weitgehender ist als auf dem geschilderten Wege. Genauere Messungen hierüber konnten nicht angestellt werden.

1) Sorge, Friese, a. a. O.
2) Edler u. Knorr, Forschungsheft der Stud.-Ges. für Höchstspannungsanlagen **2**, 1930; Edler, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 447, 1931.

Beobachtungen beim Durchbruch.

Neben der Abhängigkeit der Durchschlagfestigkeit von den verschiedenen Parametern können auch Beobachtungen über das Aussehen des Durchschlags und die sichtbaren Vorgänge zwischen den Elektroden im Öl einen gewissen Aufschluß über den Durchschlagmechanismus geben.

Setzt man die zu untersuchende Flüssigkeit einer Spannung aus, die nur wenige Prozent unter der Durchschlagspannung liegt, so ist zunächst nichts Auffälliges zu bemerken. Nach einiger Zeit aber kann man eine starke Erwärmung der Flüssigkeit und zwischen den Elektroden eine heftige, nach oben gerichtete Wärmeströmung feststellen. Steigert man die Spannung, so kommt es bisweilen kurz vor dem Durchschlag zu einem schwachen Gasausbruch an den Elektroden, eine Beobachtung, die auch bei niederfrequenten Spannungen gemacht worden ist. Erhöht man nun die Spannung weiter, so folgt der Durchbruch mit intensiv gelber Farbe. Da hierbei das Öl zwischen den Elektroden verdrängt wird, so ändert sich die Kapazität der Funkenstrecke und der Meßkreis ist nicht mehr in Resonanz, was zur Folge hat, daß der Durchbruch sofort aufhört. Es ist nun nicht gesagt, daß, nachdem die Schwingungen wieder voll eingesetzt haben, ein neuer Durchbruch erfolgen muß, denn infolge der Streuung kann die erforderliche Spannung des nächsten Durchbruchs um einige Prozente höher liegen. Nur wenn sie tiefer liegt, setzt der Durchschlag wieder ein. Für Xylol, dessen Streuung gering ist, folgte meist eine Reihe von Durchschlägen aufeinander. Nach dem Durchbruch zeigte sich an den Elektroden wieder ein Gasausbruch, der bei Xylol nicht beobachtet wurde, ein Zeichen dafür, daß das Gas nicht aus den Elektroden stammte. Sehr auffällig war die starke Rußbildung gegenüber den Durchschlägen bei niederen Frequenzen; beim Xylol war sie besonders heftig. Die Kohleteilchen fielen in großen Flocken aus und stellten sich in der Flüssigkeit in die Richtung der Feldlinien ein. Nur zwischen den Elektroden war dies wegen der Wärmeströmung nicht möglich. Es ließ sich auf diese Weise, ganz ähnlich wie durch Eisenfeilspäne im Magnetfeld, die Feldverteilung des elektrischen Hochfrequenzfeldes in der Umgebung der Elektroden sichtbar machen. Besonders deutlich war die Erscheinung in kaltem, zähem Öl. Im Dunkeln beobachtete man zwischen diesen Kohleteilchen ein lebhaftes Flimmern und Glimmen. Die Ursache hierfür liegt wohl darin, daß es infolge einer Feldverzerrung an den scharfen Spitzen der Kohleteilchen zu schwachen örtlichen Entladungen kommt. Bei

stark verrußtem Öl sah man bei genügend hoher Spannung plötzlich Gaskanäle von einer Elektrode zur anderen schießen. Der Kanal setzte an irgendeiner Stelle im Öl in der Umgebung der Elektroden ein und lief zu einer Elektrode oder hörte vorher wieder auf. Er konnte auch die Elektroden überbrücken, aber nur, wenn dies genau in der Mitte zwischen den Elektroden geschah, erfolgte ein Durchschlag. Die Festigkeit des Öles wurde in diesem Falle übrigens nicht wesentlich herabgesetzt und die Spannung, bei der diese Beobachtungen einsetzten, lag vielleicht 30 bis 40 Proz. unter der normalen Durchschlagspannung. Ähnliche Feststellungen wurden bei niederfrequenten Schwingungen nicht gemacht. Es läßt sich also schon aus dem Aussehen der Entladung entscheiden, ob es sich um einen Hochfrequenz- oder Niederfrequenzdurchschlag handelt.

Weitere Beobachtungen, die sich vom niederfrequenten Falle unterscheiden, wurden bei niederen Drucken (10 bis 250 mm Hg) am Öl gemacht. Vor und nach jedem Durchschlag kam es zu einem starken Gasausbruch an den Elektroden. Da dieses auch bei frisch filtriertem Öl der Fall war, muß angenommen werden, daß es sich hierbei nicht um absorbierte Luft handelt, sondern daß das Gas irgendeinem Bestandteil des Öles selbst entstammt. Die Farbe des Durchschlages war gelbgrün. Nachdem sich die Gasblase, in welcher der Lichtbogen des Durchschlags brannte, von den Elektroden gelöst hatte, stieg sie weiterleuchtend in die Höhe und verschwand an der Oberfläche. Bisweilen kam es vor, daß von beiden Elektroden der Durchschlag nach der Zündung senkrecht nach oben bis zur Oberfläche weiterbrannte, ohne daß sich dabei die einzelnen Flammen berührten. Es war sogar möglich, daß er nur einpolig brannte. Die letzten Beobachtungen konnten erst von $\nu = 8{,}6 \cdot 10^5$ Hz an abwärts gemacht werden.

Besonders auffällig war, daß bei den niederen Drucken überhaupt keine Verrußung des Öles auftrat. Erst von ungefähr 250 mm an, von wo an der Durchschlag sich auch wieder gelb färbte, setzte die Rußbildung ein, die mit wachsendem Druck stärker wurde.

Bei sehr niederem Druck ließ sich oft auch die Entwicklung eines Durchschlags genau verfolgen. Wenn man die Spannung bis zum Werte der Durchschlagspannung gesteigert hatte und im Dunkeln beobachtete, erschien plötzlich zwischen den Elektroden ein winziges, schwachleuchtendes Bläschen, was wohl von denen, die an den Elektroden ausfielen, zu unterscheiden war, denn es trat stets zwischen und nie an den Elektroden auf. Dieses leuchtende Bläschen schwebte einige Zeit zwischen den Elektroden, dann traten noch mehrere hinzu, die sich immer schneller vermehrten, und schließlich setzte der Durchschlag ein. Der ganze Vorgang dauerte einige Sekunden. Nicht immer führte ein solches Bläschen zum Durchschlag, es wurde auch beobachtet, daß es zwischen den Elektroden emporstieg und an der Oberfläche verschwand. Welcher Natur die Bläschen waren und was zu ihrer Entstehung führte, konnte nicht festgestellt werden. Weiter unten werden aus der eben geschilderten Tatsache noch einige Folgerungen gezogen werden.

Versuch einer Theorie.

Versucht man, die Theorien, die für den Durchschlag im Falle von niederen Perioden aufgestellt wurden[1]), auf den Durchschlagmechanismus im Hochfrequenzfelde anzuwenden, so kann keine die Frequenzabhängigkeit des Durchschlags und keine den Zusammenhang mit dem Verlustwinkel des Isolators erklären.

Es ist deshalb zu vermuten, daß der Durchschlagmechanismus im Hochfrequenzfelde ein völlig anderer ist als im gleich- und niederfrequenten Felde. Die starke Erwärmung der Flüssigkeit läßt darauf schließen, daß wir es auf alle Fälle mit einem Wärmedurchschlag zu tun haben. Man kann annehmen, daß an irgendeiner Stelle zwischen den Elektroden die Erwärmung durch die Verluste, deren Ursache verschiedener Natur sein kann, so stark wird, daß sich hier die Flüssigkeit bis zum Siedepunkt erhitzt. Befindet sich in der Nähe irgendein als Keim einer Dampfblase geeigneter Körper, vielleicht ein Ion, so bildet sich ein kleines Dampfbläschen aus. In ihm setzt eine Gasentladung ein, diese erwärmt die sie umgebende Flüssigkeit weiter und die Blase vergrößert sich. So entwickelt sich schließlich durch Hinzutreten noch weiterer Blasen der Durchschlag. Die Möglichkeit, daß schon die in der Gasentladung vorhandenen freien Elektronen den Durchschlag einleiten, ist nicht sehr wahrscheinlich, da man bei niederen Drucken das Bläschen eine Zeitlang zwischen den Elektroden schweben sieht, während der Durchschlag in diesem Falle aber momentan einsetzen müßte. Die Ursache, daß man die Bläschen nur bei geringem Druck beobachtet, liegt darin, daß sie bei hohen Drucken viel zu klein sind, um beobachtbar zu werden. Die Dampfblasen bilden sich stets zwischen den Elektroden aus, da unmittelbar an diesen die Wärmeableitung zu groß ist.

Dieser Vorgang des Durchschlags kann die Streuung der Werte infolge des Siedeverzugs

1) Gesamtliteratur: Nikuradse, E. u. M., a. a. O.

erklären. Ist kein Keim für die Dampfblase vorhanden, so ist es möglich, daß man die Spannung über die eigentliche Durchschlagspannung steigern kann, ehe der Durchbruch einsetzt.

Die Ursache dafür, daß bei kleinen Abständen die Durchschlagsfeldstärke höher liegt als bei größeren, mag darin bestehen, daß mit kleiner werdendem Abstand der Elektroden die Durchschlagspannung nicht beliebig herabgedrückt werden kann, sondern es wird immer eine minimale Spannung zur Verdampfung der Flüssigkeit und zum Zünden der Gasentladung notwendig sein.

Ein anderer Grund für die hohen Werte der Durchschlagfeldstärke bei kleinen Abständen läßt sich noch darin finden, daß die Elektroden die sich zwischen ihnen entwickelnde Wärme sofort ableiten, so daß ein größeres Feld notwendig wird, um die zur Verdampfung nötige Energie zu liefern. Bei größeren Abständen ist die Ableitung nicht so schnell möglich, da die Flüssigkeit selbst ein schlechter Wärmeleiter ist und die sich entwickelnde Wärme in größerer Entfernung von der Elektrodenoberfläche nicht so schnell abgeführt werden kann. Die Durchschlagfeldstärke muß schließlich einem konstanten Wert zustreben.

Die Druckabhängigkeit der Durchschlagspannung kann von der Druckabhängigkeit des Siedepunktes herrühren. Ein Vergleich mit der entsprechenden Kurve für den Siedepunkt läßt sich nicht anstellen, da Öl kein einheitlicher Stoff ist und demgemäß keinen genau definierten Siedepunkt besitzt. Außerdem wird noch die Zündspannung für die in den Bläschen einsetzende Gasentladung, die auch druckabhängig ist, maßgebend sein.

Die Frequenzabhängigkeit des Durchschlags erklärt sich aus seiner Abhängigkeit vom Verlustwinkel. Je größer $\operatorname{tg}\delta$ ist, um so stärker ist die Erwärmung, bei um so niederen Spannungen bilden sich also die Gasblasen, die zum Durchschlag führen.

Der Einfluß der Temperatur auf die Durchschlagfestigkeit hat seine Ursache in der Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels, außerdem ist aber auch die Nähe des Siedepunktes von Bedeutung. Wenn der Verlustwinkel mit der Temperatur kleiner wird, so wird auch die durch ihn verursachte Erwärmung geringer. Ist nun zwischen zwei Temperaturen T_1 und T_2 die Änderung der Erwärmung durch die Abnahme der Verluste größer als der Temperaturunterschied T_1 und T_2, dann wird im Gesamteffekt die Endtemperatur nach dem Anlegen des Feldes geringer und die Spannung, die zur Verdampfung nötig ist, muß erhöht werden, d. h. die Festigkeit steigt. Ein Beispiel möge dies näher erklären: Bei der Temperatur von 20° sei die durch die Verluste bedingte Erhöhung der Temperatur 100°, die Endtemperatur also 120°; bei 50° sei die Erhöhung nur 60°, die Endtemperatur also nur 110°. Liegt der Siedepunkt bei 120°, dann muß also im zweiten Fall die Spannung bis zum Durchschlag noch gesteigert werden; d. h. die Festigkeit ist größer. Liegen die Verhältnisse umgekehrt, so ist sie kleiner. Es wirken also zwei Einflüsse einander entgegen: das Fallen des Verlustwinkels und die von außen vorgenommene Temperaturerhöhung der Flüssigkeit. Zwischen beiden muß ein Maximum liegen, was der Versuch auch bestätigt.

Zusammenfassung.

Nach der Beschreibung der Apparaturen zur Messung der Durchschlagspannung und des Verlustwinkels flüssiger Isolatoren werden die Ergebnisse der Untersuchungen an Öl und an Xylol bei hochfrequenten Spannungen ($\nu = 4 \cdot 10^5$ bis $1{,}2 \cdot 10^7$) mitgeteilt und mit denen, die im Falle niederer Frequenzen erhalten wurden, verglichen. Es ergibt sich ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Hochfrequenz- und dem Niederfrequenzdurchschlag.

Verunreinigungen, die im Falle niederperiodischer Spannungen die Durchschlagfestigkeit stark herabsetzen, haben geringen Einfluß auf den Hochfrequenzdurchschlag.

Die Streuung der Werte läßt sich aber auch hier trotz weitgehender Reinigung nicht beseitigen.

Die Durchschlagspannung in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand nimmt bei kleinen Abständen stärker als bei großen zu. Sie ist durchweg geringer als bei niederperiodischen Spannungen.

Die elektrische Festigkeit sinkt im untersuchten Gebiet mit steigender Frequenz. Bei niederer Periodenzahl ist das Umgekehrte der Fall.

Die Temperaturabhängigkeit zeigt für Öl und für Xylol ein Maximum, das sich mit steigender Frequenz nach höheren Temperaturen verschiebt. Ein Vergleich mit den Werten, die für Niederfrequenz gelten, läßt sich nicht anstellen, da sich hier die Ergebnisse teilweise widersprechen.

Die Durchschlagspannung des Öles ist druckabhängig, und zwar bei tiefen Drucken stärker als bei höheren. Es wurde zwischen 10 und 760 mm Hg gemessen. Bei niederen Frequenzen besteht ein großer Einfluß des Gasgehaltes des Öles auf die Druckabhängigkeit der Durchschlagfestigkeit. Dieser Einfluß ist bei hohen Frequenzen noch nicht geklärt.

Die Beobachtungen über das Aussehen des Durchschlags werden mitgeteilt. Der Hochfrequenzdurchschlag unterscheidet sich schon dem Aussehen nach wesentlich von dem bei niederfrequenten und bei Gleichspannungen.

Die Messungen, die über die Frequenzabhängigkeit des Verlustwinkels angestellt wurden, ergaben ein Steigen der Verluste mit der Periodenzahl. Das bestätigt die Vermutung, daß Durchschlagfestigkeit und Verlustwinkel in umgekehrtem Verhältnis zueinander stehen.

Von den Theorien, die für den niederfrequenten Durchschlag gelten, läßt sich keine auf den Hochfrequenzdurchschlag anwenden. Der Hochfrequenzdurchschlag wird als Wärmedurchschlag erklärt.

Am Schlusse dieser Arbeit, die im Technisch-Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt wurde, sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Esau, für die Anregung zu dieser Arbeit und das große Interesse, das er ihr entgegenbrachte, herzlichst zu danken. Besonderen Dank schulde ich noch Herrn Dr. L. Rohde für seine vielseitigen fördernden Ratschläge.

Der Firma Schott & Gen., der Hermsdorf-Schomburg-Isolatoren-AG. sowie der Heinrich-Hertz-Gesellschaft danke ich für die freundliche Bereitstellung von Apparaturen und Mitteln, welche die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten.

(Eingegangen 4. Mai 1933.)

Untersuchungen über die Suszeptibilität von Salzen der Eisengruppe mit einer abgeänderten Quinckeschen Methode.

Von Heinrich Breternitz.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung (Problemstellung).
1. Bisherige Ergebnisse.
   a) Abhängigkeit von der Feldstärke.
   b) Abhängigkeit von der Konzentration.
2. Meßmethodik.
3. Die Versuchsanordnung.
   a) Die Überlagerungssender.
   b) Das U-Rohr mit dem Flüssigkeitskondensator.
   c) Der Magnet.
4. Die Messung der Steighöhe.
5. Fehlerquellen.
6. Die untersuchten Lösungen.
7. Meßergebnisse.
   a) Abhängigkeit von der Feldstärke.
   b) Abhängigkeit von der Konzentration.
Zusammenfassung.

Einleitung.

Die Untersuchungen über die Suszeptibilität von Salzen der Eisengruppe sind außerordentlich zahlreich. Da es sich hierbei um sehr schwache Wirkungen handelt, muß man ihre Beobachtung und ihre Messungen unter möglichst günstigen Bedingungen vornehmen. Für paramagnetische Flüssigkeiten kommen im allgemeinen vier Meßmethoden zur Anwendung.

1. Die Methode von Faraday (1), bei der mittels der Drehwaage die Kraft bestimmt wird, welche eine kleine Menge Substanz in einem inhomogenen Felde erfährt.
2. Die Induktionsmethode (2), die auf der Änderung der Selbstinduktion einer Spule beruht, welche eintritt, wenn der zu untersuchende Körper in die Spule eingeführt wird.
3. Die Wägungsmethode (3), bei der die Kraft gemessen wird, die ein Magnetfeld auf einen in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetauchten Körper ausübt.
4. Die Steighöhenmethode nach Quincke (4).

Von diesen Methoden sind jedoch nur die beiden letztgenannten zur Absolutmessung der Suszeptibilität geeignet, während bei der Drehwaagen- und Induktionsmethode die Größen auf Werte einer bekannten Vergleichslösung bezogen werden müssen. Da in vorliegender Arbeit die Suszeptibilität jedoch absolut bestimmt werden soll, scheiden die beiden Relativmethoden für die Untersuchung aus; übrig bleiben die Wägungs- und die Steighöhenmethode. Von diesen bereitet wiederum die Wägungsmethode durch die Flüssigkeitsreibung und durch die Ausmessung des inhomogenen Feldes einige Schwierigkeiten, so daß für Absolutmessungen die Quinckesche Steighöhenmethode am geeignetsten erschien. Diese leidet bei den bisherigen Anwendungen aber darunter, daß wegen des bei höheren Feldstärken notwendigen kleinen Polabstandes das Steigrohr nur eine geringe Weite erhalten kann, was wiederum leicht zu kapillaren Störungen Anlaß gibt, die Unregelmäßigkeiten in der Höhenänderung und in der Ablesung zur Folge haben. Außerdem konnte die Steighöhenmethode lediglich bei Feldern von über 5000 Gauß angewendet werden.

Die Entwicklung der Hochfrequenz-Meßtechnik ermöglichte eine weitgehende Vervollkommnung und Empfindlichkeitssteigerung der Meßmethoden durch das Überlagerungsverfahren. Es gelang hiermit, die Empfindlichkeit der Steighöhe gegenüber den optischen Methoden um zwei Zehnerpotenzen zu steigern und die Quinckesche Methode noch bei Feldern bis herunter zu etwa 100 Gauß anzuwenden. Außerdem wurde

dadurch noch der andere Übelstand beseitigt, daß bei diesen Feldstärken der Polabstand vergrößert und damit das Steigrohr so erweitert werden konnte, daß die kapillaren Störungen wegfielen.

In vorliegender Arbeit wird die Suszeptibilität einiger Salze der Eisengruppe bei Feldern von 100–700 Gauß in Abhängigkeit von der Feldstärke und der Konzentration absolut gemessen.

1. Bisherige Ergebnisse.

a) Abhängigkeit von der Feldstärke.

Über den Zusammenhang der Suszeptibilität mit der Feldstärke und der Konzentration erfolgten die grundlegenden Messungen von G. Wiedemann (5). Während die von ihm zusammengestellten älteren Arbeiten fast ausnahmslos Proportionalität zwischen Kraft und Moment feststellen, wurde später die Suszeptibilität bald als konstant, bald als variabel gefunden [Du Bois (6)]. Diese Widersprüche haben Anlaß zu einer sehr lebhaften Diskussion der Frage gegeben und bewirkt, daß die Untersuchungen auf einen möglichst großen Bereich von Feldstärken sowie auf eine große Anzahl von Stoffen ausgedehnt worden sind [Heydweiller (7)]. Die Untersuchungen lassen die Möglichkeit offen, daß bei einigen Substanzen eine geringe Änderung der Magnetisierungszahl mit der Feldstärke vorhanden sein kann, daß aber im allgemeinen die Suszeptibilität praktisch als konstant anzusehen ist. Die neusten Arbeiten von Weber (8), Falkenberg (9), Belz (10), Wilhelm (11), Deschle (12) und Koenigsberger (13) ergaben, daß das Verhältnis der Suszeptibilität der Lösungen von *Fe* und *Mn* für 1 Gauß dasselbe ist wie für 40000 Gauß.

Auch theoretisch ist für Lösungen, denen jeder remanente Magnetismus fehlt, eine Feldstärkeabhängigkeit nicht wahrscheinlich.

b) Abhängigkeit von der Konzentration.

Wiedemann stellte den Satz auf, daß der spezifische Magnetismus einer Lösung proportional der darin aufgelösten Gewichtsmenge des magnetischen Salzes ist, der Molekularmagnetismus also für alle Konzentrationen den gleichen Wert besitzt. Die von Quincke und Wähner (14) gefundenen Werte für den Atommagnetismus lassen bei einigen Lösungen erkennen, daß eine Abhängigkeit von der Konzentration vorhanden zu sein scheint. Jäger und Meyer (15) ziehen aus ihren Versuchsreihen den folgenden Schluß: der Magnetismus ist lediglich von der im Liter gelösten Salzmenge abhängig; die Magnetisierungszahlen verlaufen linear mit dem Molekulargehalt der Lösung. Nach Koenigsberger (16) ist die Suszeptibilität wäßriger Lösungen verschiedener Konzentration durch die Suszeptibilität des Lösungsmittels, die Konzentration und eine Konstante numerisch bestimmt. Die Konstante liegt dem Wert für den „spezifischen Magnetismus" des festen Salzes nahe. Mit zunehmender Konzentration findet Meslin (17) eine Zunahme, Vaillant (18) hingegen eine Abnahme der Magnetisierung. Oxley (19) bestätigte wiederum die Wiedemannschen Ergebnisse über die Konstanz des Molekularmagnetismus. Die Ergebnisse von Stüdemann (20) für $MnSO_4$-Lösungen zeigen eine deutliche Änderung des Magnetismus mit der Konzentration. Und zwar liegt bei mittlerer Konzentration ein Maximum des Molekularmagnetismus. Bei kleineren Konzentrationen stellte Stüdemann eine Wiederzunahme des Magnetismus fest. Ähnliche Ergebnisse erhält Philipp (21) bei sehr schwachen Feldern nach der Induktionsmethode. Auch er findet für mittlere Konzentrationen ein Maximum der Magnetisierungszahlen und weiter bei verdünnteren Lösungen eine kleine Zunahme, die er durch den Einfluß der auftretenden Hydrolyse erklärt. In starken Feldern stellten Cabrera und Moles (22) bei einigen Lösungen mit abnehmender Konzentration ein Abfallen der Magnetisierung fest und finden dann bei kleinster Konzentration einen Anstieg. Falkenberg und Oppermann (9) bestätigten die Angaben der letztgenannten Arbeiten nicht, fanden vielmehr eine Bestätigung des Wiedemannschen Gesetzes. Die neusten Arbeiten von Wilhelm (11) und Deschle (12) benutzten eine Vergleichsflüssigkeit, von der sie annahmen, daß deren Magnetismus für alle Konzentrationen den gleichen Wert hat. Als Ergebnis geben beide Arbeiten die Bestätigung des Wiedemannschen Gesetzes.

Die besprochenen Arbeiten zeigen Resultate, die sich teilweise recht stark widersprechen. Selbst bei Bestimmung der Größen mit der gleichen Versuchsmethode wurden entgegengesetzte Ergebnisse erzielt.

Zur Absolutbestimmung von $\varkappa$ mußte also eine Verminderung der Fehlerquellen und eine Erhöhung der Meßgenauigkeit erreicht werden. Dies geschah bei der Quinckeschen Methode durch die Verwendung des Überlagerungsverfahrens zur Messung der Steighöhen.

2. Meßmethodik.

Nach der bekannten Formel

$$\varkappa = \frac{2 \cdot h \cdot s \cdot g}{H^2}, \qquad (1)$$

ermöglicht die Quinckesche Methode eine Absolutbestimmung der Suszeptibilität, da sich alle

in der Formel (1) eingehenden Größen bestimmen lassen. Die Messung der Feldstärke H und des spezifischen Gewichtes s geschieht nach den üblichen Methoden, während für die Messung der Steighöhe h, die bei Quincke auf optischem Wege erfolgte und für welche später die verschiedensten Abänderungen beschrieben wurden, hier eine „elektrische Meßmethode" angewendet werden soll, die als Schwebungsmethode oder als Überlagerungsverfahren bezeichnet wird.

Das sogenannte Überlagerungsverfahren ist seit einem Jahrzehnt in der Meßtechnik vielfach angewendet worden, so daß es sich erübrigt, näher auf das Prinzip (23) einzugehen. Die Methode beruht bekanntlich darauf, daß die Eigenschwingungszahl eines elektrischen Schwingungskreises sich ändert, sobald eine Änderung der den Kreis bildenden Größen eintritt.

Praktischerweise sollten die zu messenden Höhenänderungen des Flüssigkeitsmeniskus auf dem Umwege über Kapazitätsänderungen gemessen werden. Folgende Überlegung möge das Prinzip der ausgearbeiteten Höhenmessung erläutern: Die Kapazität eines Zylinderkondensators ist gegeben durch

$$C_1 = \frac{\varepsilon \cdot l_1}{2 \ln \frac{r_a}{r_i}} . \qquad (2)$$

hierbei bedeuten ε die Dielektrizitätskonstante, l die Länge, r_a und r_i den äußeren bzw. inneren Radius der Zylinder. Bei einer Vergrößerung der Länge des Zylinderkondensators erhält man eine Kapazität C_2. Die Differenz beträgt dann

$$C_2 - C_1 = \frac{\varepsilon}{2 \ln \frac{r_a}{r_i}} (l_2 - l_1)$$

oder

$$\Delta C = \Delta l \cdot \frac{\varepsilon}{2 \ln \frac{r_a}{r_i}} . \qquad (3)$$

Wird — auf die Quinckesche Steighöhenmethode übertragen — die Flüssigkeit im Steigrohr als eine Belegung, eine Metallschicht um das Glasrohr als andere Belegung des Zylinderkondensators genommen, so macht sich eine Änderung der Steighöhe [Δl in (3)] demnach in einer Kapazitätsänderung bemerkbar. ε bedeutet dann die Dielektrizitätskonstante, r_a und r_i die geometrischen Abmessungen des Glasrohres. Fig. 1 gibt eine schematische Darstellung des so entstandenen Flüssigkeitskondensators. Es bedeuten F die Flüssigkeit, B die äußere Belegung um das Glasrohr und P einen Platinkontakt.

Bei Kenntnis der Größen ε, r_a, r_i und der Kapazitätsänderung ΔC läßt sich also die Steighöhe berechnen zu

$$h = \Delta l = \frac{2 \cdot \Delta C \cdot \ln \frac{r_a}{r_i}}{\varepsilon} . \qquad (4)$$

Dieses Ergebnis bildet die Grundlage der Versuchsanordnung. Es ermöglicht gegenüber den optischen Methoden in der Höhenmessung eine Steigerung der Empfindlichkeit um 2 Zehnerpotenzen. Dadurch ist es gelungen, die Hauptfehlerquelle der bisherigen Höhenbestimmung auszuschalten. Diese hatte den Nachteil, daß man zur Erzeugung noch ablesbarer Steighöhen starke magnetische Felder brauchte, die wiederum einen möglichst kleinen Polabstand erforderten und infolgedessen die Verwendung recht enger Rohre nötig machten. An solch engen Röhren traten naturgemäß kapillare Kräfte auf, die zu starken Störungen in der Meßanordnung führten, denn gerade bei engen Kapillaren bot die optische Einstellung auf den Meniskus leicht Fehlerquellen in der Höhenbestimmung.

Die gesteigerte Empfindlichkeit gestattete nun, bei kleineren Feldstärken und folglich mit vergrößertem Polabstand zu arbeiten; damit war es möglich, ein ziemlich weites Glasrohr zwischen den Polschuhen unterzubringen. Außer den kapillaren Störungen fielen dann aber auch die Schwierigkeiten einer einwandfreien Reinigung fort, die, wie sich später zeigen wird, sehr wichtig

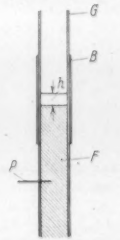

Fig. 1.

ist. Da ferner die „elektrische" Meßmethode der Höhenbestimmung alle Nachteile der optischen vermeidet, so war es gegeben, eine Neuuntersuchung der Probleme in Angriff zu nehmen.

3. Die Versuchsanordnung.

a) Die Überlagerungssender.

Die Schaltanordnung ist schematisch in Fig. 2 wiedergegeben. Als Schwingungserzeuger wurden zwei kleine Röhrensender I und II benutzt. Durch zwei Spulen s_1 und s_2 von je einer Windung

erfolgte die Koppelung der Sender auf einen gemeinsamen Detektorkreis. Als Indikatoren für die Frequenzgleichheit der beiden Sender dienten wahlweise ein Zeigergalvanometer von $5 \cdot 10^{-6}$ Amp. Empfindlichkeit oder ein Telephon in Verbindung mit einem Niederfrequenzverstärker. Diese Methode bewährte sich ganz besonders bei

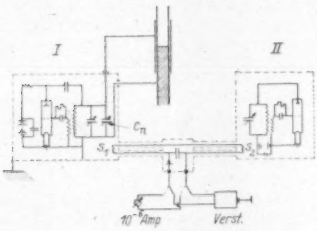

Fig. 2.

der notwendigen kurzen Beobachtungszeit. Der Sender I enthielt als veränderliche Normalkapazität (C_n) einen Zylinderkondensator, dessen Kapazitätsänderung für eine Umdrehung (1 mm Verschiebung des inneren Zylinders) 0,0288 $\pm$ 0,0005 cm betrug. Diesem Normalkondensator wurde der Flüssigkeitskondensator des U-Rohres parallel geschaltet. Kapazitive Beeinflussungen des Meßsenders I durch den Beobachter wurden dadurch vermieden, daß die Drehung der Kondensatorspindel durch eine lange Kurbel aus Isoliermaterial mit angeschlossenem Zählwerk ausgeführt wurde.

b) Das U-Rohr mit dem Flüssigkeitskondensator.

Das verwendete U-Rohr bestand aus Jenaer Normalglas 16_{III}. Der Feldschenkel hatte eine Weite von rund 0,64 cm, der Außenschenkel eine solche von 4,8 cm. Ein Mikrometertrieb ermöglichte ein genau vertikales Auf- und Abbewegen des U-Rohres zwischen den Magnetpolen, wodurch der Feldmeniskus stets genau an die gleiche Stelle im homogenen Feld gebracht werden konnte. Durch kurzzeitiges Ausüben eines Druckes auf den Außenmeniskus war es leicht möglich, die Glaswand des Feldschenkels stets gleichmäßig benetzt zu halten.

Wie schon erwähnt, wurde bei dem ausgearbeiteten sogenannten Flüssigkeitskondensator die zu untersuchende Flüssigkeit jeweils als eine Belegung und eine leitende Schicht um das Glasrohr als zweite Belegung des Zylinderkondensators genommen. Diese äußere Metallschicht hatte in der Umgebung des Meniskus wegen etwaiger Fehlerquellen folgende Bedingungen zu erfüllen: sie mußte fest an der Glaswandung anliegen und es durften sich keine Luftzwischenräume zwischen Glas und Überzug befinden. Außerdem mußte ein Kontakt leitend an der Schicht zu befestigen sein. Nach einigen Vorversuchen wurde als endgültiger Überzug metallisches Iridium durch leichtes Erwärmen auf das Rohr aufgebracht. Dadurch erhielt das Rohr keine Veränderungen der Wanddicke, und die Metallschicht blieb allseitig gut und dauerhaft auf dem Glas. Kurz unterhalb der Metallschicht war durch die Glaswandung ein Platindraht eingeführt worden, der den Kontakt mit der Flüssigkeit im U-Rohr herstellte.

c) Der Magnet.

Zur Erzeugung des Magnetfeldes wurde ein Elektromagnet benutzt, der aus 2 Spulen mit je 1320 Windungen 0,6 cm starken Kupferdrahtes bestand. Die angelegte Spannung betrug 220 Volt. Als Spulenkörper dienten bei den Vorversuchen Eisenkerne, die aber später wegen der bei der Höhenmessung störenden Remanenz durch Messingkerne ersetzt wurden. Die Ausmessung des Feldes geschah in bekannter Weise mittels kleiner in das Feld gebrachter Probespulen auf ballistischem Wege.

Bei den Vorversuchen tauchte die Frage auf, ob nicht etwa die Flüssigkeit die äußere gemessene Feldstärke beeinflussen könne. Zu diesem Zweck wurden einige Mantelspulen konstruiert, die so über das Glasrohr geschoben werden konnten, daß die Drahtwindungen in der Richtung der Rohrachse, also senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien, verliefen. Es stellte sich aber heraus, daß bei eingeschaltetem Feld die Mantelspule um das mit Flüssigkeit gefüllte Glasrohr im Galvanometer den gleichen Ausschlag wie bei leerem Steigrohr erzeugte. Es konnte daher bei den Ergebnissen direkt mit der äußeren Feldstärke gerechnet werden.

4. Die Messung der Steighöhe.

Nach Formel (4) läßt sich bei Kenntnis der Größen ε, r_a und r_i die Steighöhe durch die Messung der Kapazitätsänderung ΔC bestimmen. Die geometrischen Daten für das U-Rohr waren in üblicher Weise gefunden worden zu $r_a = 0{,}349$ mm und $r_i = 0{,}321$ mm. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ε des benutzten Glases (Jenaer Normalglas 16_{III}) erfolgte nach den von Schott (24) angegebenen Methoden. Eine Schwierigkeit bestand darin, daß das verwendete Glas lediglich zur Herstellung von Rohren dient, Glasplatten aber nicht hergestellt wurden. Durch das freundliche Entgegenkommen der Firma Schott u. Gen. konnten durch eine Sonderanfertigung 2 Glasplatten von der verwendeten Glassorte hergestellt werden. Sie hatten die

Größe 8 × 8 cm, eine Dicke von 1,381 bzw. 1,378 mm. Als Kondensatorplatten standen zwei von der Firma Carl Zeiss ebenso genau geschliffene Messingplatten zur Verfügung. Die Kapazität mit dem Dielektrikum wurde mit dem von Rhode und Schwarz (25) beschriebenen Interferenzwellenmesser bestimmt. Für die beiden Glasplatten fand sich für die Dielektrizitätskonstante der Wert $\varepsilon\ 16_{\mathrm{III}} = 6{,}42$. Die Meßgenauigkeit betrug etwa 0,7 Proz. Somit konnte die Messung der Steighöhen ausgeführt werden.

Zu Beginn jeder Steighöhenmessung wurden die beiden Sender auf Frequenzgleichheit abgestimmt. Das Einschalten des Magnetstromes hatte eine Höhenänderung im Steigrohr und diese wieder eine Vergrößerung der Kapazität des Flüssigkeitskondensators zur Folge: die Frequenz des Meßsenders *I* wurde geändert. Zur Feststellung der Größe dieses Effektes mußte wieder auf Frequenzgleichheit mit dem konstanten Sender *II* abgestimmt werden. Dies geschah durch Veränderung des Normalkondensators, dessen Spindelumdrehungen direkt den Wert für ΔC ergaben. Die Kapazitätsänderung bei einer Spindelumdrehung betrug $0{,}0288 \pm 0{,}0005$ cm. Es war so möglich, die Steighöhe [in Gleichung (4)] unmittelbar aus dem Wert für die Spindelumdrehungen zu errechnen.

Auf der Ableseskala für die Spindelumdrehungen konnten Fünftel Skalenteile noch einwandfrei geschätzt werden. Von einem Umdrehungswert von $U = 0{,}10$ aufwärts arbeitete die Überlagerungsmethode bei den vorgenommenen Messungen vollkommen einwandfrei. Der hieraus nach (4) errechnete Wert für h ist als die kleinste noch meßbare Änderung der Steighöhe im *U*-Rohr anzusehen. Sie betrug bei den Versuchen $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm.

Bei jeder vorgenommenen Beobachtung wurde die Steighöhe und das Zurückgehen der Flüssigkeit auf den Ausgangswert beobachtet. Das Sinken der Flüssigkeit auf die Ausgangshöhe war ein einfaches Kriterium für die Zuverlässigkeit einer einzelnen Messung. Etwaige Störungen durch Anhaften des Flüssigkeitsmeniskus infolge Verunreinigung der Glaswand oder beginnender Auskristallisation bei höheren Konzentrationen konnten auf diese Weise sofort einwandfrei im Kopfhörer festgestellt werden. Bei den Messungen selbst wurde beobachtet, daß das Steigen in etwas kürzerer Zeit vor sich ging als das Fallen der Flüssigkeit.

Die Dauer einer Steighöhenmessung betrug verhältnismäßig kurze Zeit. Vom Einstellen der Sender auf Frequenzgleichheit wurden für die Messung der Steighöhe und das Wiederzurückgehen auf den Nullstand durchschnittlich 20 Sekunden gebraucht.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, daß die beschriebene Methode es ermöglicht, das Steigen und Zurückgehen der Flüssigkeit zu Vorführungszwecken durch Lautsprecher hörbar zu machen.

5. Fehlerquellen.

Die allgemein bei der Steighöhenmethode auftretenden Fehler sind von Piccard (26) eingehend behandelt worden. Die hauptsächlichste Fehlerquelle liegt wohl in der Bestimmung der Daten der verwendeten Lösungen. Deshalb wurde auf die Herstellung der Lösungen und auf die Reinheit der benutzten Rohre und Gefäße besondere Sorgfalt verwendet.

Die Temperatureinflüsse konnten stets als solche durch ein gleichmäßiges Wandern des Schwebungstones nach einer Richtung hin erkannt werden („der Ton ging durch"). Um dies zu umgehen und wegen der am Tage sehr starken Erschütterungen wurden die meisten Messungen nachts bei völliger Ruhe ausgeführt.

Der kleinste Wert für die Umdrehung der Normalkondensatorspindel, der noch einwandfrei durch eine Höhenänderung hervorgerufen worden war, betrug 0,07 Umdrehungen. Darunter war eine Wiedereinstellung auf den Nullpunkt ungenau und ergab zu große Fehler. Um ganz sicherzugehen, wurden schließlich nur die Werte über 0,10 Umdrehungen für die endgültigen Ergebnisse in Betracht gezogen. Die Steighöhe erreichte bei den Messungen die Werte von $7{,}5 \cdot 10^{5}$ bis $5{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm. Die Ablesefehler lagen bei den kleinsten gemessenen Höhen dabei noch unter 2 Proz.

Zur Vermeidung von Frequenzschwankungen waren die von anderer Seite [Weihe (27)] gemachten Erfahrungen beim Aufbau der Sender weitgehend benutzt worden.

6. Die untersuchten Lösungen.

Es sind Versuche angestellt worden mit den Salzen

$$FeCl_3$$
$$FeSO_4$$
$$Fe_2(SO_4)_3$$
$$MnSO_4$$

und zwar bei 11 bis 19 verschiedenen Konzentrationen. Die Salze waren als reinste Präparate von Merck und von Kahlbaum bezogen und in destilliertem Wasser gelöst worden. Die Dichten wurden mit einer Mohrschen Waage auf 1 pro Mille genau bestimmt und der dazugehörige Prozentgehalt in den Tabellen von Landolt-Börnstein nachgesehen. Außerdem wurden einige Lösungen durch Auflösen genau abgewogener

Mengen des Salzes zu bestimmtem Volumen hergestellt. Nach Umrechnung auf wasserfreies Salz konnte dann das spezifische Gewicht ebenfalls den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen werden. Das spezifische Gewicht der Lösungen wurde stets auf 18° C und auf Wasser von 18° C bezogen und alle Lösungen möglichst frisch verwendet. Konzentrationsänderungen durch Verdunstung traten nicht auf, da die Kolben beim Auflösen gut verschlossen wurden.

Eine besondere Schwierigkeit ergab sich bei den Messungen mit $FeSO_4$, da wässrige Lösungen dieses Salzes an der Luft leicht zu basischem Ferrisulfat oxydieren. Bei den bisherigen Messungen versuchte man diese Umbildung durch Auflösen des Salzes in schwefelsaurer Lösung zum Teil zu unterbinden. Für die vorliegenden Absolutbestimmungen sollte das Ferrosulfat lediglich in wässriger Lösung ohne Zusatz von Schwefelsäure verwendet werden. Daher wurden die $FeSO_4$-Lösungen unter einer Wasserstoffatmosphäre untersucht. Die erhaltenen Werte für die Suszeptibilität der Lösungen von $FeSO_4$ wurden durch das Vorhandensein des Wasserstoffgases über der Flüssigkeitsoberfläche nicht gefälscht, da Wasserstoff magnetisch ein fast neutrales Gas ist, dessen Suszeptibilität $\varkappa = 0{,}117 \cdot 10^{-9}$ beträgt.

Für die Messungen wurde schließlich eine Apparatur gewählt, bei der auf restlose Beseitigung der Luft aus den verwendeten Gefäßen besonderer Wert gelegt wurde. Die Flüssigkeit war so dem Luftsauerstoff entzogen und stand dauernd unter H_2-Atmosphäre. Fehler wegen etwaigen Über- oder Unterdruckes konnten durch die angewandten Vorsichtsmaßregeln nicht eintreten.

Die gleichen Maßnahmen wurden auch beim Auflösen des $FeSO_4$ getroffen.

7. Meßergebnisse.

Für die Diskussion der Ergebnisse sind folgende Abkürzungen notwendig; es bedeuten:

s = Spezifisches Gewicht,
p = Prozentgehalt.
gm = Anzahl der Grammoleküle im Liter.
H = Feldstärke.
U = Spindelumdrehungen des Normalkondensators.
h = Steighöhe.
$\varkappa$ = Suszeptibilität.
χ = Spezifischer Magnetismus.
$M \cdot \chi = \chi$ Molekularmagnetismus.
M = Molekulargewicht.

Für den spezifischen Magnetismus des Lösungswassers wurde der Wert $\chi = -0{,}72 \cdot 10^{-6}$ genommen.

Durch die Messungen sollte festgestellt werden, inwieweit eine Abhängigkeit des spezifischen Magnetismus von der Feldstärke und der Konzentration besteht. Dazu wurden von den verwendeten Salzen jeweils 11–19 Konzentrationen hergestellt und die Lösungen bei 16 verschiedenen Feldstärken im Bereich von 100–600 Gauß untersucht. Ehe näher auf die speziellen Ergebnisse eingegangen wird, soll noch etwas über die gemessenen Daten gesagt werden.

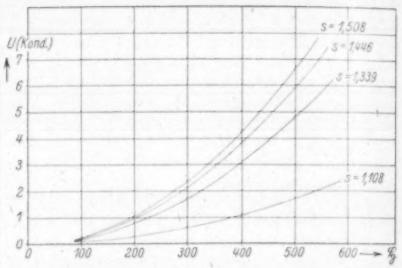

Fig. 3.

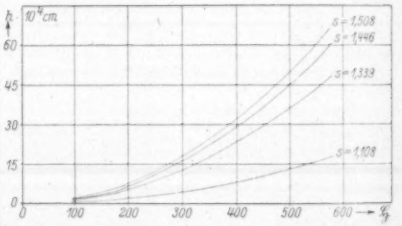

Fig. 4.

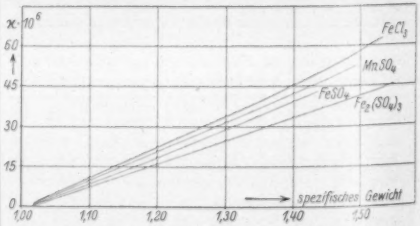

Fig. 5.

Einen Überblick über die für die Steighöhen gefundenen Werte geben Fig. 3 und Fig. 4. Als Beispiel wurden hier 4 Lösungen von $FeCl_2$ angeführt; Fig. 3 zeigt die erhaltenen Spindelumdrehungen U des Normalkondensators, Fig. 4

die daraus errechneten Höhenänderungen jedesmal in Abhängigkeit von der Feldstärke. Die Höhendifferenzen sind in Zehntausendstel Zentimeter angegeben. Den Zusammenhang zwischen Suszeptibilität und spezifischem Gewicht zeigt für die untersuchten Salze Fig. 5. Außerdem sind für 5 Konzentrationen von $FeCl_3$ die genauen Ergebnisse mit den dazugehörigen Werten für die Spindelumdrehungen und für die Steighöhen in der Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I.

Spezifisches Gewicht	$s = 1{,}508$			$s = 1{,}446$			$s = 1{,}384$			$s = 1{,}171$			$s = 1{,}087$		
Prozent-Gehalt	$\%_0 = 46{,}711$			$\%_0 = 42{,}054$			$\%_0 = 37{,}366$			$\%_0 = 19{,}023$			$\%_0 = 10{,}181$		
Feldstärke	U	$h \cdot 10^4$cm	$x \cdot 10^6$	U	$h \cdot 10^4$cm	$x \cdot 10^6$	U	$h \cdot 10^4$cm	$x \cdot 10^6$	U	$h \cdot 10^4$cm	$x \cdot 10^6$	U	$x \cdot 10^4$cm	$x \cdot 10^6$
541.422	7,80	58,505	59,056	7,02	52,655	50,965	6,25	46,879	43,430	3,17	23,777	18,637	1,62	12,151	8,841
505,992	6,81	51,080	59,034	6,13	45,979	50,955	5,46	40,954	43,440	2,77	20,777	18,646	1,41	10,576	8,810
470,011	5,88	44,104	59,075	5,29	39,678	50,962	4,71	35,328	43,429	2,39	17,927	18,646	1,22	9,151	8,835
433,891	5,01	37,578	59,064	4,51	33,828	50,983	4,01	30,078	43,387	2,03	15,226	18,584	1,04	7,801	8,838
399,598	4,25	31,878	59,072	3,82	28,652	50,913	3,40	25,502	43,372	1,72	12,901	18,564	0,88	6,601	8,817
360,817	3,46	26,012	58,986	3,12	23,402	51,003	2,77	20,777	43,340	1,41	10,576	18,666	0,72	5,400	8,848
324,666	2,80	21,002	58,978	2,52	18,902	50,898	2,25	16,876	43,496	1,14	8,551	18,646	0,58	4,350	8,866
285,611	2,17	16,276	59,041	1,95	14,626	50,874	1,74	13,051	43,449	0,88	6,601	18,592	0,45	3,375	8,826
253,472	1,71	12,826	59,072	1,54	11,551	51,012	1,37	10,276	43,435	0,70	5,250	18,778	0,35	2,625	8,715
239,759	1,53	11,476	59,072	1,38	10,351	51,091	1,22	9,155	43,231	0,62	4,650	18,587	0,32	2,400	8,996
214,048	1,22	9,151	59,099	1,10	8,251	51,096	0,98	7,351	43,570	0,49	3,675	18,432	0,25	1,875	8,730
195,728	1,02	7,651	59,093	0,92	6,901	51,109	0,82	6,151	43,600	0,41	3,075	18,445	0,21	1,575	8,770
174,088	0,81	6,076	59,319	0,73	5,475	51,162	0,65	4,875	43,687	0,33	2,472	18,766	0,17	1,275	8,974
150,519	0,60	4,500	59,878	0,54	4,050	50,725	0,48	3,600	43,156	0,24	1,800	18,452	0,12	0,900	8,727
128,021	0,44	3,300	59,384	0,39	2,925	50,642	0,35	2,625	43,499	0,18	1,350	18,824	—	—	—
107,131	0,31	2,325	59,373	0,27	2,025	50,666	0,24	1,800	43,088	0,12	0,900	18,491	—	—	—
Mittlere Suszeptibilität	$x \cdot 10^6 = 59{,}125$			$x \cdot 10^6 = 50{,}947$			$x \cdot 10^6 = 43{,}413$			$x \cdot 10^6 = 18{,}610$			$x \cdot 10^6 = 8{,}823$		

Um einen Vergleich mit den früheren Arbeiten anstellen zu können, wurde die Tabelle II zusammengestellt. Sie gibt neben dem Feldstärkebereich und der benutzten Methode den Mittelwert für den spezifischen Magnetismus wieder. Die Daten hierfür wurden – soweit nicht schon in der Originalarbeit geschehen – aus den für die Suszeptibilität gefundenen Größen errechnet. Die Ergebnisse vorliegender Arbeit stimmen recht gut mit denen einiger Autoren überein. Ein größerer Unterschied besteht lediglich bei den Werten für $MnSO_4$, wobei die von Quincke gefundene Zahl besonders stark herausfällt. Die Ergebnisse einiger Arbeiten mit Relativmethoden mögen auch durch die dabei notwendige Vergleichslösung beeinflußt worden sein.

Tabelle II.

Jahr	Beobachter	Spezifischer Magnetismus				Feldstärkenbereich	Methode	Vergleichslösung
		$FeCl_3$	$FeSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$	$MnSO_4$			
1885	Quincke	94,5	81,5	—	114	6000–12000	Steigrohr	—
1897	Townsend	92	75	75	—	1–9	Induktion	$FeCl_3$
1897	Jäger und Meyer.....	83,5	81,5	—	98	10000–18000	Steigrohr	—
1898	Koenigsberger	90	75	—	—	1800–2800	Drehwaage	$FeCl_3$
1900	Liebknecht und Wills	83	84	74	99	18000–40000	Steigrohr	—
1902	Piaggesi	88,3	92,5	—	107	5000–9000	Steigrohr	—
1910	Honda und Owen	89	74,2	58,8	—	10000–23000	Drehwaage	$FeCl_3$
1913	Philipp.....	84,4		68,1	92	2,5	Induktion	$FeCl_3$
1915	Weber.....	83,4	83,8	75,7	99	7000–15000	Steigrohr	—
1921	Falkenberg	87	73,3	—	93	1–10	Induktion	$FeCl_3$
1923	Wilhelm	89,7	74,5	63,5	99	1	Induktion	$MnCl_2$
Ergebnisse dieser Arbeit.....		84,9	81,8	69,5	94	100–600	Steigrohr	

a) Abhängigkeit von der Feldstärke.

Nach den vorliegenden Messungen besteht für die untersuchten Lösungen durchweg eine Unabhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke. Der Wert für die Suszeptibilität ist über den untersuchten Feldstärkebereich vollkommen konstant, wie Fig. 6 für vier verschiedene Konzentrationen von $FeCl_3$ zeigt. Die Schwankungen der Meßpunkte um den Mittelwert können wohl kaum als eine Feldstärkeabhängigkeit gedeutet werden, da sie noch innerhalb der Fehlergrenzen und zudem viel zu unregelmäßig liegen. Dasselbe erkennt man auch in der Tabelle I aus den genauen Werten für die Suszeptibilität.

Als Ergebnis des ersten Teiles vorliegender Untersuchungen kann somit festgestellt werden, daß die Suszeptibilität aller Lösungen in dem untersuchten Feldstärkebereich von 100–600 Gauß als konstant anzusehen ist.

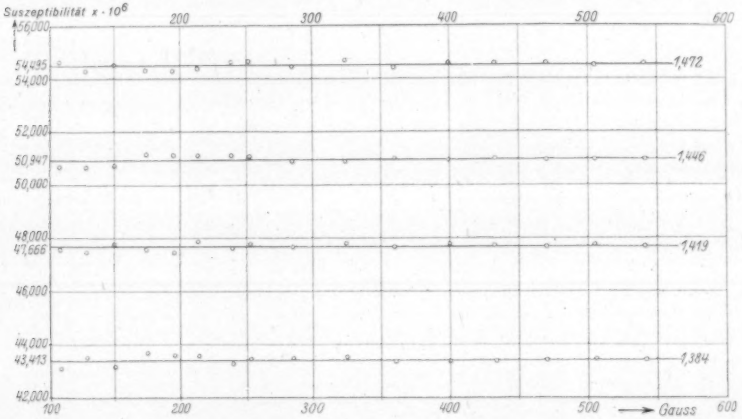

Fig. 6.

Diese Tatsache ist für den bis heute untersuchten Feldstärkebereich von 1–40000 Gauß auch aus Tabelle II ersichtlich; hier zeigen die Werte für den spezifischen Magnetismus, daß keinerlei Einfluß der Feldstärke auf die untersuchten Salze vorhanden ist.

Für die folgenden Untersuchungen über die Konzentrationsabhängigkeit wurde deshalb für die Suszeptibilitätswerte der verschiedenen Konzentrationen stets der Mittelwert der bei den 16 Feldstärken erhaltenen Daten genommen, wie er in der letzten Querspalte der Tabelle I bereits für einige Lösungen von $FeCl_3$ angegeben ist.

b) Abhängigkeit von der Konzentration.

Bei den früheren Arbeiten über die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Konzentration waren die Ergebnisse bis auf einzelne Ausnahmen aus wenigen Konzentrationen gewonnen worden. Um eine systematische Klärung durchzuführen, wurden die Messungen auf einen weiten Konzentrationsbereich ausgedehnt und die einzelnen Salze bei 11–19 verschiedenen Konzentrationen untersucht.

Die Ergebnisse für die Magnetisierungszahlen sind in Fig. 7 als Funktion von der Anzahl Grammoleküle im Liter dargestellt. Der Molekular-

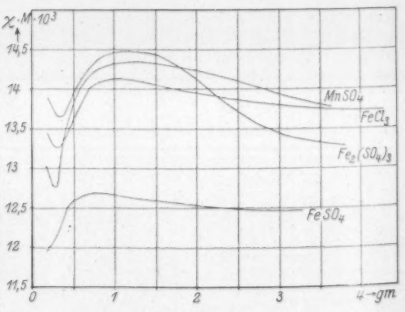

Fig. 7.

magnetismus nimmt allgemein mit abnehmender Konzentration zu, erreicht ein Maximum und fällt dann nach kleineren spezifischen Gewichten

rasch ab. Zudem erscheint bei kleinsten Konzentrationen ein Wiederanstieg des Molekularmagnetismus. Die genauen Werte sowie die Daten der Lösungen sind in den Tabellen III–VI wiedergegeben.

Tabelle III.

$FeCl_3$.

s	gm	$x \cdot 10^6$	$\chi \cdot M \cdot 10^3$
1,508	4,34	59,125	13,75
1,472	4,01	54,495	13,74
1,446	3,75	50,947	13,75
1,419	3,50	47,666	13,77
1,384	3,19	43,413	13,81
1,339	2,80	38,124	13,82
1,321	2,64	35,980	13,84
1,291	2,39	32,535	13,90
1,248	2,02	27,502	13,94
1,206	1,66	22,631	14,01
1,171	1,37	18,610	14,05
1,147	1,17	15,773	14,10
1,108	0,85	11,362	14,18
1,087	0,68	8,823	13,96
1,063	0,49	6,021	13,72
1,054	0,42	4,945	13,47
1,042	0,32	3,532	13,26
1,032	0,24	2,480	13,28
1,028	0,21	2,096	13,39

Tabelle IV.

$FeSO_4$.

s	gm	$x \cdot 10^6$	$\chi \cdot M \cdot 10^3$
1,377	3,02	36,963	12,46
1,338	2,66	32,509	12,47
1,302	2,34	28,582	12,50
1,249	1,89	23,026	12,55
1,198	1,47	17,849	12,62
1,142	1,03	12,326	12,66
1,096	0,69	8,050	12,70
1,057	0,41	4,414	12,51
1,039	0,28	2,694	12,18
1,031	0,22	1,945	12,11
1,024	0,17	1,323	12,01

Tabelle V.

$Fe_2(SO_4)_3$.

s	gm	$x \cdot 10^6$	$\chi \cdot M \cdot 10^3$
1,599	3,72	48,874	13,30
1,512	3,14	41,361	13,37
1,424	2,59	34,661	13,63
1,392	2,39	32,319	13,85
1,331	1,97	27,274	14,14
1,261	1,54	21,005	14,42
1,185	1,08	14,929	14,46
1,127	0,73	9,734	14,30
1,098	0,56	7,159	14,05
1,071	0,41	4,929	13,76
1,054	0,31	3,517	13,65
1,037	0,21	2,182	13,80
1,028	0,16	1,510	13,92

Tabelle VI.

$MnSO_4$.

s	gm	$x \cdot 10^6$	$\chi \cdot M \cdot 10^3$
1,466	3,63	49,349	13,78
1,339	2,56	35,309	14,06
1,281	2,10	29,191	14,23
1,202	1,48	20,531	14,35
1,142	1,03	14,065	14,34
1,099	0,71	9,362	14,18
1,073	0,52	6,487	13,85
1,058	0,41	4,799	13,45
1,039	0,28	2,859	12,77
1,029	0,21	1,981	12,85
1,023	0,17	1,493	13,00

Das Maximum des Molekularmagnetismus liegt bei allen untersuchten Salzen sehr nahe an dem Wert für 1 Grammolekül im Liter. Charakteristisch ist das starke Abfallen zu einem Minimum, das mit Ausnahme von $FeSO_4$ für alle Lösungen fast bei der gleichen molekularen Konzentration liegt. Diese Veränderlichkeit der Magnetisierung mit dem Molekulargehalt kann nun zwei Ursachen haben. Einmal können es chemische Einflüsse sein, oder aber es besteht zwischen Magnetismus und Molekulargehalt tatsächlich eine Abhängigkeit. Chemische Veränderungen können trotz der bei allen Lösungen angewandten Vorsichtsmaßregeln durch Hydration, Hydrolyse oder Komplexbildung hervorgerufen werden. Das bei $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ und $MnSO_4$ beobachtete abermalige Ansteigen der Magnetisierung um 1–2 Proz. kann möglicherweise hier auf auftretende Hydrolyse zurückzuführen sein, die bei kleinsten Verdünnungen unvermeidlich ist. Dagegen reichen die chemischen Einflüsse bei weitem nicht aus, um die starke Krümmung aller Kurven bei mittleren Konzentrationen zu begründen, woraus der Schluß gezogen werden muß, daß der Molekularmagnetismus von dem Gehalt an Grammolekülen in der Lösung abhängig ist. Diese Feststellung entspricht auch den Ergebnissen früherer Arbeiten, bei denen es aber aus dem Grunde nicht so auffallend war, weil die Salzlösungen meist nur bei einigen wenigen Konzentrationen untersucht worden waren und so wegen der verhältnismäßig geringen Unterschiede eine Konstanz vorgetäuscht werden konnte.

Es ist in der vorliegenden Arbeit noch einmal der Versuch gemacht worden, einen Beitrag zu dieser Frage zu liefern, da die Diskussion über diese Frage — Abhängigkeit der Magnetisierung von der Konzentration — bis heute noch nicht zum Abschluß gekommen ist. Bemerkenswert ist, daß die Meßgenauigkeit hierbei bedeutend gesteigert werden konnte. Die gewonnenen Ergebnisse lassen die Möglichkeit offen, die strittige

Frage zugunsten einer tatsächlich bestehenden Abhängigkeit des spezifischen Magnetismus von der Konzentration zu beantworten.

Zusammenfassung.

Für die Absolutbestimmung der Magnetisierung bei paramagnetischen Flüssigkeiten wird die von Quincke angegebene Methode der Steighöhenmessung angewendet, wobei die Messung der Steighöhe nicht auf optischem Wege, sondern mittels der Schwebungsmethode vorgenommen wird. Es wird hierdurch möglich, die Empfindlichkeit der Steighöhenbestimmung um etwa zwei Zehnerpotenzen zu steigern. Infolgedessen gelingt die Messung der Magnetisierung auch bei kleineren Feldstärken.

Es wurde die Suszeptibilität einiger Salze der Eisengruppe auf ihre Abhängigkeit von der Feldstärke und der Konzentration im Bereich von 100–600 Gauß untersucht.

Eine Feldstärkeabhängigkeit besteht bei den verwendeten Salzen in dem untersuchten Feldstärkebereich nicht.

Zwischen Molekularmagnetismus und Molekulargehalt wurde eine Abhängigkeit festgestellt, und zwar steigt die Magnetisierung mit abnehmender Konzentration zunächst an und fällt sodann wieder rasch ab. Das Maximum liegt bei mittleren Konzentrationen.

Vorliegende Arbeit wurde im Technisch-Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Esau, für das stete und fördernde Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Der Firma Schott u. Gen. bin ich für die freundliche Anfertigung und Überlassung zweier Glasplatten zu Dank verpflichtet. Der Heinrich-Hertz-Gesellschaft schulde ich Dank, weil sie durch Bereitstellung von Mitteln die Durchführung der Arbeit ermöglichte.

Literaturverzeichnis.

1) M. Faraday, Pogg. Ann. **88**, 557, 1853. P. Curie u. C. Cheneveau, Journ. d. phys. **2**, 796, 1903.
2) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **12**, 608, 1903.
3) P. Pascal, C. R. **150**, 1054, 1910.
4) G. Quincke, Wied. Ann. **24**, 392, 1885.
5) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **126**, 1, 1865; **135**, 177, 1868.
6) H. Du Bois, Wied. Ann. **35**, 154, 1888.
7) A. Heydweiller, Drude Ann. **12**, 608, 1903.
8) R. H. Weber, Jb. Rad. u. Elektr. **12**, 74, 1915.
9) G. Falkenberg, Zeitschr. f. Phys. **5**, 70, 1921.
10) M. H. Belz, Phil. Mag. (6) **44**, 479, 1922.
11) K. Wilhelm, Diss. Rostock 1923.
12) O. Deschle, Diss. Rostock 1926.
13) I. Koenigsberger, Zeitschr. f. Phys. 54, 511, 1929.
14) I. Wähner, Wien. Ber. **96** (2), 85, 1887.
15) G. Jäger u. St. Meyer, Wien. Ber. **106** (2), 594; 623, 1897.
16) I. Koenigsberger, Wied. Ann. **66**, 698, 1898.
17) G. Meslin, C. R. **140**, 184, 1905.
18) P. Vaillant, C. R. **140**, 1329, 1905.
19) A. E. Oxley, Cambr. Proc. Phil. Soc. **16**, 421, 1912.
20) H. Stüdemann, Diss. Rostock 1913.
21) P. Philipp, Rost. Sitzungsber. **13**, 1914.
22) B. Cabrera u. E. Moles, Arch. sc. phys. et nat. (4) **35**, 425, 1913.
23) L. Pungs u. G. Preuner, Phys. Zeitschr. **20**, 543, 1919. O. Blüh, Phys. Zeitschr. **27**, 226, 1926. (Übersicht.)
24) E. Schott, Jahrb. d. dr. Tel. u. Tel. **18**, 82, 1921.
25) L. Rohde u. H. Schwarz, Hochfr. u. Elektroak. **40**, 117, 1932.
26) A. Piccard, Diss. Zürich 1913.
27) W. Weihe, Zeitschr. f. Hochfrequenztechnik **32**, 185, 1928.

Jena, Dezember 1932. Technisch-Physikalisches Institut der Universität Jena.

(Eingegangen 18. Mai 1933.)

Spektralanalytische und elektrische Untersuchungen an reinstem Platin.

Von Walther Gerlach und Else Riedl.

Mit Tafel V.

Die Eigenschaften ganz reiner Metalle zu kennen, ist für die verschiedenartigsten technischen und wissenschaftlichen Zwecke von gleich großer Bedeutung. In der Physik steht das Problem der elektrischen Leitfähigkeit bei tiefsten Temperaturen wohl an erster Stelle. Eine wesentliche Schwierigkeit bei seiner Bearbeitung bietet die Beurteilung der Reinheit der zur Untersuchung kommenden Proben. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen beeinflussen Zusätze (oder Verunreinigungen) von der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} Proz. bereits viele physikalische Eigenschaften und vor allem den Restwiderstand bei tiefsten Temperaturen. Die chemische Analyse scheint keine geeignete Methode zur sicheren Erkennung solcher Zusätze zu sein, mindestens ist sie sehr schwierig und mit einer großen Zahl von Fehlerquellen behaftet. Die spektralanalytische Methodik ist dagegen nicht nur für diese Spurensuche in hervorragender Weise geeignet, sondern speziell auch für das Problem des Zusammenhanges von Reinheit und Restwiderstand. Denn der minimale Materialverbrauch für die Analyse gestattet es, die gleichen Drahtstückchen sowohl elektrisch als auch spektralanalytisch zu untersuchen.

Die folgende Mitteilung soll an einem speziellen Beispiel zeigen, daß die spektralanalytische

Methode so ausgebaut und angewendet werden kann, daß sie sichere Angaben über die relative Reinheit verschiedener Metallproben liefert, und daß sie somit auch für die reine Physik ein wichtiges Hilfsmittel für die Bearbeitung der eingangs erwähnten Probleme darstellt.

I. Die spektralanalytische Methode.

Die chemische Emissionsspektralanalyse ist in den letzten Jahren sowohl für quantitative wie für qualitative Zwecke wesentlich verbessert worden[1]). Für die Aufgabe der Spurensuche kommt vorerst nur die qualitative Analyse in Betracht; bei sorgfältiger Auswahl der besten Lichtanregungsmethode dürften in den meisten Fällen Metalle als Verunreinigung eines Metalls in der Größenordnung von 10^{-4} At. Proz. noch erkannt werden. Wir geben zunächst einige prinzipielle und kritische Bemerkungen über die zur Verfügung stehenden Methoden.

a) Weitaus am meisten wurde bisher der kondensierte Funken zur Lichtanregung verwendet; hierbei dienen zwei Stückchen der zu analysierenden Metallprobe als Elektroden; der Funkenkreis besteht aus einer (durch einen Induktor oder Transformator) aufgeladenen Kapazität, einer Selbstinduktion und der Analysenfunkenstrecke. Da geringste Spuren von Verunreinigungen im Grundmetall natürlich nur an dessen stärksten – man sagt häufig „letzten" – Linien erkannt werden können, müssen die Entladungsbedingungen so gewählt werden, daß die Grundlinien des Bogenspektrums bevorzugt emittiert werden. Dies gelingt durch eine passend gewählte Selbstinduktion, deren Größe für jedes Grundmetall auszuprobieren ist. Jedoch hat der kondensierte Funken erhebliche Nachteile. Am meisten stört das nie zu vermeidende Bandenspektrum. Selbst bei größerer Dispersion ist das ganze Spektrum und besonders der für die Spektralanalyse wichtigste Bereich von 4100 bis 2800 Å, in dem die meisten „letzten" Linien liegen, von einer großen Zahl feiner Bandenlinien durchzogen, welche die Erkennung und Identifizierung schwächster Spektrallinien unmöglich machen. Sodann ist das Spektrum linienreich, da es aus dem Bogen- und Funkenspektrum des Grundmetalls besteht und da häufig auch bei der geeigneten Selbstinduktion die zahlreichen Luftlinien noch mit merklicher Intensität emittiert werden. Weiterhin ist die Linienschärfe nicht sehr groß, und schließlich ist es nicht möglich, die für die Spurensuche nötige Erhitzung (Näheres s. Abschnitt I c) zu erhalten, ohne auch die Intensität der Banden zu stark zu vergrößern. In Fig. 4a wird zum Vergleich mit anderen Entladungsarten ein Spektrum des kondensierten Funkens reproduziert.

b) Vor kurzem wurde der schon für die theoretische Spektroskopie so bedeutungsvolle Abreißbogen[1]) („trembleur") zur Verwendung für die chemische Spektralanalyse ausgebaut. Das Prinzip ist die Bildung eines metalldampfreichen kurzen, niedervoltigen Lichtbogens bei der Trennung der beiden Elektroden. An ihnen liegt eine Gleichspannung von 80 bis 120 Volt (je nach der Höhe des Schmelzpunktes des Metalls); ein Vorschaltwiderstand ist so bemessen, daß der Kurzschlußstrom je nach dem Schmelzpunkt des Metalls 2–5 Amp. beträgt. Im Stromkreis liegt eine große Eisendrossel. Zur periodischen Wiederholung des Zündens und Abreißens sind eine Anzahl von Konstruktionen ausgearbeitet worden, von denen sich die folgende besonders gut bewährt hat[2]) (Fig. 1, s. Tafel V).

Die Achse A des Motors M trägt einen Exzenter E, welcher mit der Pleuelstange S den oberen Elektrodenhalter H_1–H_1 periodisch hebt und senkt. Der untere Teil von H_1 sowie die untere Elektrode H_2 können durch Klemmen so in der Höhe verstellt werden, daß bei der tiefsten Lage von H_1 die in H_1 eingespannte Versuchssubstanz das Gegenstück in H_2 berührt. Beim Heben von H_1 tritt der Abreißbogen auf. Um sicheren Kontakt auch beim Abbrand der Elektroden zu haben, ist im Teil F des unteren Elektrodenhalters eine Federung eingesetzt. Man stellt also den Abstand H_1 H_2 so ein, daß in der tiefsten Stellung von H_1 die untere Elektrode H_2 um etwa 1–2 mm herabgedrückt wird. Sollte bei längeren Aufnahmen der Abbrand dennoch so stark werden, daß bei dem Niedergehen von H_1 der Kontakt nicht mehr genügend gut ist, so kann man während des Betriebes durch Drehen der Rändelmutter R, gegen welche innen die Druckfeder anliegt, die untere Elektrode H_2 etwas heben.

K_1 K_2 sind die Klemmen zur Stromzuführung, J J zwei Isolierstücke, welch letztere so bemessen sind, daß das Stativ auch für Hochspannungsfunken verwendet werden kann.

Dieser Abreißbogen ist frei von den Nachteilen, die dem kondensierten Funken anhaften. In erster Linie ist das Spektrum banden- und

1) Zusammenfassende Bearbeitungen: Die Chemische Emissionsspektralanalyse. Teil I von W. Gerlach u. E. Schweitzer; Teil II von Walther Gerlach u. Werner Gerlach, Verlag Leopold Voß, Leipzig 1930 u. 1933; in folgendem zitiert als l. c. I bzw. II. – A. Lundegardh, Verlag Gustav Fischer, Jena 1929. – G. Scheibe, Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933.

1) E. Back u. A. Landé, Zeemaneffekt usw. Struktur der Materie, Bd. 1, Verl. J. Springer, Berlin 1925.

2) Eine ältere Ausführung vgl. l. c. II, S. 3ff.

linienarm. Es enthält fast nur das Bogenspektrum der Grundsubstanz, die Funkenlinien sind höchstens schwach vorhanden; deshalb ist natürlich auch die Intensität der Grundbogenlinien der zu suchenden Verunreinigungen verstärkt und somit die Analysenempfindlichkeit erheblich heraufgesetzt. Die Banden sind zwar nicht immer vollständig[1]) verschwunden, aber ihre Struktur ist einfacher; vor allem ihre Intensität ist ganz erheblich schwächer als beim kondensierten Funken, so daß durch sie die Erkennung schwächster Linien nicht mehr behindert ist. Weiterhin fehlen alle Luftlinien vollständig. Die Metallinien sind von großer Schärfe, so daß ihre Unterscheidung von evtl. möglichen Bandenlinien ganz sicher ist.

c) Diese beiden Anregungsarten — kondensierter Funken und Abreißbogen — haben bei nicht zu dünnen Elektroden und nicht zu großen Energien ein sehr wichtiges Charakteristikum: Die in die Entladungsbahn gelangende Dampfmenge entsteht zum größten Teil in dem Funken bzw. dem Abreißbogen selbst, da die Temperaturerhöhung der Elektroden für etwaige Verdampfung des Elektrodenmaterials oder von einzelnen Bestandteilen desselben nicht genügt. Die Zusammensetzung des Dampfes entspricht also der Zusammensetzung der Elektrode[2]). Wesentlich verschieden hiervon liegen die Verhältnisse beim Dauerbogen zwischen den zu analysierenden Elektroden, wobei mindestens eine derselben schnell eine sehr hohe Temperatur erhält. Daher kommt diese Entladungsart auch nur bei dickeren Elektroden mit höherer Schmelztemperatur in Betracht. Die Erhitzung der Elektroden bedingt, daß ihre Enden anschmelzen und daß dabei die in ihnen enthaltenen, leichter flüchtigen Bestandteile schnell herausverdampfen, daß also eine fraktionierte Destillation eintritt. Wir zeigen diese Erscheinung, die wir als Erhitzungsanalyse[1]) bezeichneten, und ihre Folgen am besten an dem in Teil II zu behandelnden speziellen Fall der Analyse des Platins.

d) Das zu untersuchende Platin möge Blei und Kupfer als Verunreinigungen enthalten. Die Belastung des Dauerbogens und die Wärmeableitung sei so eingestellt, daß die Elektrodenenden zum Schmelzen kommen. Dann wird *Pt* verdampfen, *Pb* und *Cu* aber herausdestillieren; der Dampf enthält also eine andere prozentuale Zusammensetzung als die Elektroden, da die leichtflüchtigen Elemente in ihm angereichert sind. Je länger aber der Bogen brennt, desto mehr werden die erhitzten Enden der Elektroden an ihnen verarmen. Macht man also von neuen Elektroden eine Spektralaufnahme unter diesen Bedingungen, so wird diese eine — bezogen auf die Intensität der Platinlinien — größere Linienintensität der *Pb*- und *Cu*-Linien zeigen, als der Zusammensetzung der Elektroden entspricht, also z. B. als bei dem Abreißbogen. Dies bedingt eine ganz erhebliche Vergrößerung der qualitativen Nachweisempfindlichkeit. Wird nach dieser ersten Aufnahme von diesen gleichen Elektrodenenden jetzt eine zweite Spektralaufnahme gemacht, so zeigt diese die *Pb*- und *Cu*-Verunreinigungen wesentlich schwächer, unter Umständen sogar gar nicht mehr, weil eben bei dem ersten Bogen eine Verarmung an leichter verdampfenden Elementen eingetreten ist. Durch die folgende Figur sei diese ganz regelmäßig zu beobachtende Erscheinung belegt.

Fig. 2 (s. Tafel V) enthält drei Spektrogramme eines ziemlich unreinen Platins (Durchmesser etwa 2 mm). Zunächst wurde eine Abreißbogenaufnahme (a) gemacht. Sie zeigt die Bleilinie 4057,8 mit etwa gleicher Intensität wie die benachbarte *Pt*-Linie 4054,9; außerdem die *Cu*-Linie 4062,8, die *Au*-Linie 4065,1, die *Fe*-Linien 4063,6 und 4071,7 sowie die *Sr*-Linie 4077,7. Sodann wurde eine Dauerbogenaufnahme (b) mit einer Stromstärke von 5 Amp. gemacht, wobei die Enden der Elektroden abschmolzen. Das Spektrum b zeigt die *Pb*-Linie 4057,8 wesentlich stärker als die benachbarten *Pt*-Linien; sie gehört jetzt überhaupt zu den stärksten Linien im Spektrum. Ebenso sind die *Cu*-, *Au*- und vor allem die *Sr*-Linie verstärkt. Sodann wurde unter Verwendung der abgeschmolzenen Elektrodenenden eine dritte Aufnahme (c) mit dem Abreißbogen unter genau den gleichen Aufnahmebedingungen wie bei a gemacht. Die *Pb*-Linie (und ebenso, aber nicht so ausgesprochen, die *Au*- und *Cu*-Linie) sind jetzt wesentlich schwächer als auf Aufnahme a. Es ergibt sich also, daß die leichter verdampfenden Elemente bei dem Schmelzen im

1) Die Intensität der Banden zwischen 4200 und 2800 Å ist ausschließlich durch die Güte des Kontaktes der Elektroden beim Abreißvorgang gegeben; ist dieser durch Oxydationsbehinderung schlecht, was man am lichtschwachen Abreißfunken erkennt, so ist die Bandenemission stärker. In manchen Fällen stört die Oxydation der Elektroden, z. B. sehr erheblich beim Aluminium. Man muß dann — da gerade Al-Analysen nur mit dem Abreißbogen erfolgreich durchzuführen sind —, sobald die Oxydationsbehinderung eintritt, die Enden wieder blank machen, am besten durch Schaben mit einem Stückchen gleichen Materials, um Verunreinigungen fernzuhalten; doch kommen letztere auch bei Verwendung frischer, harter Feilen (bis auf Spuren von *Fe*) nicht in Betracht.

2) Daher sind diese Entladungsarten auch für quantitative Analysen — etwa nach unserer Methode der homologen Linienpaare — geeignet; vgl. l. c. II, S. 70, 72.

1) l. c. I, S. 54; II, S. 43.

Dauerbogen herausdestillieren und so in dem Spektrogramm viel stärker zum Vorschein kommen, als ihrer Konzentration eigentlich entspricht. Bemerkenswert und ganz im Einklang mit der gegebenen Deutung dieser Erscheinung ist, daß die *Fe*-Linien 4063,6 und 4071,7 diesen Effekt nicht zeigen. Es versteht sich von selbst, daß diese Erscheinung um so stärker auftritt, je dünner die Elektroden sind.

Der Dauerbogen[1]) ist also die weitaus geeignetste Methode zur „Spurensuche" in hochschmelzenden Metallen; dagegen ist er zur quantitativen Analyse nicht geeignet, da der Betrag der fraktionierten Destillation von Zufälligkeiten[2]) abhängt; es sei jedoch bemerkt, daß man sehr wohl beim Vergleich verschiedener Proben eine Schätzung über die relative Reinheit derselben erhalten kann. Gleichwertig und gleichartig mit dem Dauerbogen ist der Abreißbogen mit sehr hoher Belastung.

Die beste Methode wäre natürlich die Verdampfung einer abgewogenen Menge des zu untersuchenden Metalls in einem Kohlebogen. Jedoch ist auch bei sorgfältigster Reinigung der Kohlen ihre spektrale Reinheit nie vollständig sicher und die Störung durch die Kohlebanden nicht zu vermeiden. Die Spurensuche wird bei Verwendung von Hilfs- oder Trägerelektroden stets mit einem Unsicherheitsfaktor belastet, der sich bei dem Dauerbogen und dem Abreißbogen vermeiden läßt. –

II. Die Reinheitsprüfung von Platin und der Restwiderstand physikalisch reiner Platinproben.

a) Die für die Reinheitsprüfung von Platin erforderlichen Vorschriften und die zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln sind an anderer Stelle ausführlich dargelegt[3]). Hier soll zunächst gezeigt werden, mit welchen Intensitäten der Spektrallinien der Verunreinigungen man bei den drei Handelssorten des Platins zu rechnen hat, deren Reinheit von den Fabriken in folgender Weise angegeben wird[4]):

Reinstes technisches Platin, nach Mylius: Stufe III mit 0,01–0,1 Proz. Verunreinigungen;

chemisch reines Platin, nach Mylius: Stufe IV mit 0,001–0,01 Proz. Verunreinigungen;

physikalisch reines Platin, nach Mylius: Stufe V mit $< 0{,}001$ Proz. Verunreinigungen.

Zur Untersuchung benutzten wir für den Spektralbereich 4200 bis 3900, in welchem besonders die wichtigen Verunreinigungen Blei, Aluminium, Kalzium und Strontium, aber auch Eisen und Kobalt ihre empfindlichsten Linien haben, einen einfachen Zweiprismen-Glas-Spektrographen von Steinheil (Öffnungsverhältnis 1:6, Brennweite der Kameralinse 24 cm), dessen Prismen so weit außerhalb des Minimums der Ablenkung eingestellt werden, daß die Dispersion bei 4000 Å etwa 18 Å per mm beträgt. Die Schärfe der Linien ist hierbei noch völlig ausreichend; diese Dispersion ist erforderlich, weil sonst die *Pb*-Linie 4057,8 nicht mit Sicherheit von einer sehr schwachen, diffusen (oder mehrfachen) Platinlinie 4058,5–4058,8 unterschieden werden kann. Für das ultraviolette Gebiet dient der große Leiss-Spektrograph C mit korrigiertem Kameraobjektiv oder der Zeiss-Spektrograph für Chemiker mit 13×18 Kamera. Ersterer ist wegen seiner bedeutend größeren Dispersion für die Platinuntersuchung vorzuziehen. Er liefert – gut justiert – bei einer Öffnung von 30–40 mm auf ebener Platte von 3800 bis 2400 ausreichende mittlere Schärfe.

Die Aufnahmen der Fig. 3 u. 4 geben einzelne Ausschnitte aus den Spektrogrammen mit charakteristischen Verunreinigungslinien.

Fig. 3 (s. Tafel V), Spektrogramme a bis d, sind Abreißbogenaufnahmen der genannten Platinsorten so wie des im folgenden Abschnitt zu behandelnden reinsten Platins IV im Ultraviolett zwischen 3500 und 3200. Das technisch reine Platin (Reinheitsstufe III) enthält noch mit so starken Intensitäten die Verunreinigungen *Cu, Ag, Ni, Pd*, deren wichtigste Linien in diesem Gebiet liegen, daß diese von der gleichen Größenordnung wie die Platinlinien sind. Aufnahme b, chemisch reines Platin, zeigt bezüglich *Cu* und *Ag* keine wesentlich größere Reinheit als das technisch reine Platin. Dagegen ist *Pd, Rh* und vor allem *Ni* wesentlich schwächer. Die Aufnahme c des physikalisch reinen Platins unterscheidet sich dagegen sehr stark von dem chemisch reinen Platin. Vor allem ist die Intensität der *Pd*-Linien schon sehr gering geworden. Auch *Cu* und *Ag* liefern nur noch schwache, wenn auch ganz leicht erkennbare Linien. Aufnahme d von dem reinsten Platin IV (vgl. unten Abschnitt b) läßt auch auf den Originalen keine Spur von *Rh, Ni, Pd* und *Ag* mehr erkennen, und auch die *Cu*-Linien sind

1) Als Elektrodenhalter für den Dauerbogen benutzt man das oben beschriebene Abreißbogenstativ, indem man durch Drehen der Achse den Kontakt herstellt und durch langsames Weiterdrehen den Bogen zur Ausbildung kommen läßt.

2) Hierzu sind auch die Fälle zu rechnen, in welchen die Verunreinigung als Verbindung mit dem Grundmetall von niedrigerem Schmelzpunkt in den Korngrenzen abgelagert ist; bei der Erhitzungsanalyse erfolgt dann eine bevorzugte Verdampfung derselben.

3) W. Gerlach u. K. Ruthardt, Festschrift der Fa. Siebert, Hanau, 1931. Vgl. auch l. c. II, Kap. IX.

4) Zitiert nach Metallwirtschaft IX, 682 ff, 1930.

so schwach geworden, daß sie auf der Reproduktion kaum noch, auf dem Negativ aber gerade mit Sicherheit noch erkannt werden können.

Fig. 4 (s. Tafel V) zeigt Spektrogramme der gleichen drei Handelsplatinsorten im Gebiet von 4000 bis 4100. Spektrogramm a gibt zunächst einen kondensierten Funken von technisch reinem Platin, um zu zeigen, wieviel schlechter diese Entladungsart für die Analyse geeignet ist als der Abreißbogen (Spektrogramm b). So ist z. B. in a die *Pb*-Linie 4057,8 nicht zu erkennen. Das chemisch reine Platin (c) zeigt vor allem die starke Verminderung der Intensität der *Fe*-Linien und auch der *Pb*-Linie, welche in der Reproduktion kaum noch zu sehen ist. Das physikalisch reine Platin (d) läßt auf dem Original die *Fe*-Linien 4063,6 und 4071,7 noch gut erkennen.

b) Für Untersuchungen der Leitfähigkeit, vor allem des Restwiderstandes bei tiefsten Temperaturen, hat die Firma W. C. Heraeus-Hanau verschiedentlich besonders reines Platin hergestellt. Diese Platinsorten sind im folgenden mit *Pt* I bis IV bezeichnet:

Pt I 1914 von W. C. Heraeus an die P. T. R. geliefert,
Pt II 1931 von W. C. Heraeus an die P. T. R. geliefert,
Pt III 1931 von W. C. Heraeus an die P. T. R. geliefert,
Pt IV 1931 von W. C. Heraeus als Platin höchster Reinheit für spektroskopische Untersuchungen an das Physikalische Institut München geliefert (3. III. 1931).

Diese Platinproben wurden nach der Abreißbogen- und nach der Dauerbogenmethode mit fast 100 Spektralaufnahmen von uns untersucht. Sie unterschieden sich in ihrem Gehalt an *Ca, Sr, Ba, Al, Pb, Cu*. Andere Verunreinigungen[1]) waren spektroskopisch in keiner der Proben mit Sicherheit nachzuweisen, auch nicht *Fe, Pd, Ir*. Von allen Proben wurden zahlreiche Aufnahmen an verschiedenen Stellen gemacht. Dabei ergab sich mit Sicherheit, daß Aluminium, Strontium und Blei nicht an allen Stellen in gleichen Mengen vorhanden waren. Besonders die Probe IV, die sich spektroskopisch (und auch bei der nachherigen Prüfung elektrisch) als reinste erwies, zeigte nur an einzelnen wenigen Stellen noch sicher nachweisbare *Pb*-Mengen, die charakteristischerweise immer mit größeren Mengen von Kalzium und vor allem von Strontium und Barium vergesellschaftet waren. Die spektroskopische Prüfung wurde ohne Kenntnis der Ergebnisse der elektrischen Messungen vorgenommen, welch letztere in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch Herrn Meißner, teilweise unter Mitarbeit der Herrn Westerhoff und Graßmann, ausgeführt wurden.

Tabelle I gibt zusammengefaßt die spektroskopischen Befunde.

Tabelle I.

Platinprobe	Relativer Gehalt der Elemente					Zusammenhang von		
	Ca	*Sr* + *Ba*	*Al*	*Pb*	*Cu*	*Ca*/*Sr*	*Sr*/*Al*	*Pb*/*Sr*
I	Viel	Auf einigen Aufnahmen ziemlich stark		Fast an allen Stellen bei Erhitzung	Sehr wenig	Kein Zusammenhang	Streng parallel	Streng parallel
II	Sehr viel	Fast auf allen Aufnahmen	An einigen Stellen ziemlich stark	An fast allen Stellen vorhanden; bei Erhitzung häufig starke Intensität	Wenig	Kein Zusammenhang	Kein Zusammenhang	Zusammenhang nicht sicher, da beide Elemente fast stets vorhanden. Relative Intensitäten nicht stets parallel, was aber auch durch verschiedenen Erhitzungseinfluß bedingt sein kann
III	Sehr viel	Vielfach ziemlich stark						
IV	Sehr wenig	Nur an ganz wenigen Stellen vorhanden	Fehlt gänzlich oder ist unsicher	Nur an ganz wenigen Stellen sicher nachweisbar	Sehr wenig	Parallel	—	Streng parallel

Eine besondere Diskussion verlangt der Kalziumgehalt der reinsten Platinproben, da bekanntlich *Ca* immer im Zimmerstaub enthalten ist und bei der Aufbewahrung und Berührung der Metallproben eine äußere Verunreinigung mit

1) Man kann mit Sicherheit feststellen, daß diese Elemente, besonders auch das Kalzium, nicht „äußere Verunreinigungen" sind, sondern in dem Platin enthalten sind. Vgl. hierzu unsere Monographien, l. c. I, S. 9, 56 und l. c. II, S. 162.

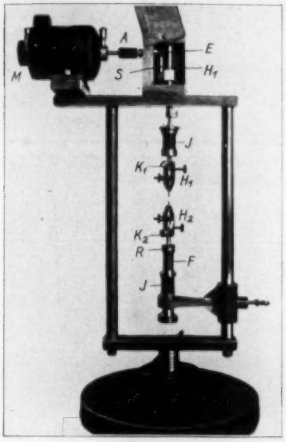

Fig. 1. Abreißbogen.

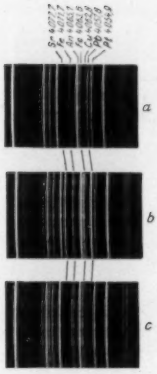

Fig. 2. Platinspektra. a) Abreißbogen vor der Erhitzung. b) Dauerbogen mit starker Erhitzung. c) Abreißbogen nach der Erhitzung.

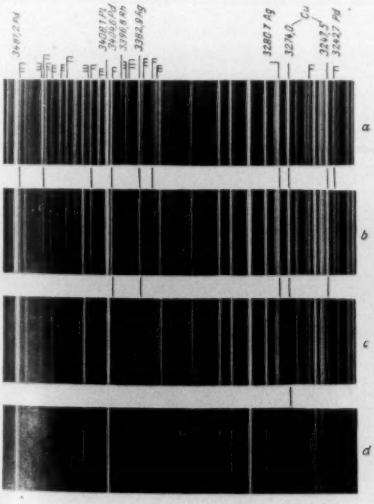

Fig. 3. Charakteristische Verunreinigungslinien in Platinsorten verschiedener Reinheit. a) Technisch reines Platin. b) Chemisch reines Platin. c) Physikalisch reines Platin. d) Reinstes Platin Nr. IV (Heraeus). (Abreißbogenaufnahmen.)

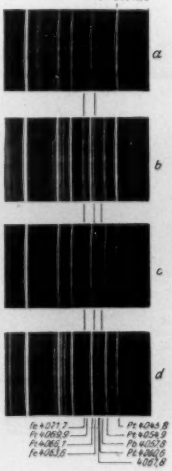

Fig. 4. Charakteristische Verunreinigungslinien in Platinsorten verschiedener Reinheit. a) Technisch reines Platin (kondensierter Funken). b) Technisch reines Platin. c) Chemisch reines Platin. d) Physikalisch reines Platin. (b–d: Abreißbogenaufnahmen).

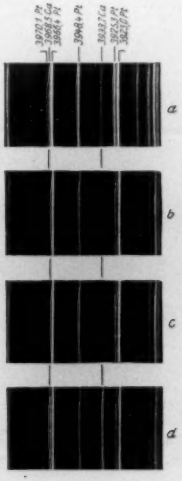

Fig. 5. Kalziumgehalt verschiedener Platinsorten.

Ca eintritt. Wenn eine Probe *Ca* nur als solche äußere Verunreinigung enthält, nimmt erfahrungsgemäß die Intensität der *Ca*-Linien in aufeinanderfolgenden Aufnahmen derselben Stelle bis zu einem Restwert ab. Dieser Restwert entspricht den *Ca*-Verunreinigungen, die während einer Aufnahme an die Probe gelangen, und der *Ca*-Menge, welche in der Probe enthalten ist. Aus Erfahrungen bei anderen Metallanalysen wissen wir bereits, daß der erstgenannte Betrag der zufälligen Verunreinigungen während einer Aufnahme sehr klein ist. In Fig. 5 (s. Tafel V) zeigen die Aufnahmen a, b, c hintereinander unter gleichen Bedingungen gemachte Abreißbogenaufnahmen von *Pt* IV. Als Objekt diente ein 0,6 mm dicker Platindraht, von dem zwei zu einer Öse gebogene Stücke gegeneinander als Elektroden benutzt wurden. Aufnahme a zeigt die *Ca*-Linien 3934, 3969 mit großer Intensität, die darauffolgende Aufnahme b schon sehr viel weniger intensiv; auf der dritten Aufnahme c sind sie auf der Reproduktion schon kaum noch zu erkennen. Ganz verschwunden waren sie niemals, so daß wir zu dem Resultat kommen: Entweder ist diese geringste Intensität durch die zufälligen Verunreinigungen gegeben, oder es ist noch eine äußerst geringe Menge von *Ca* in dem Pt enthalten. Aufnahme d dieser Figur zeigt den *Ca*-Gehalt der Platinsorte III. Der *Ca*-Gehalt in dieser Probe ist so groß, daß der Reinigungseffekt durch nacheinanderfolgende Aufnahmen sich fast gar nicht bemerkbar macht, daß also die äußeren *Ca*-Verunreinigungen, die während einer Abreißbogenaufnahme verdampfen, klein sind gegenüber der reellen Verunreinigung des Metalls durch *Ca*.

Man hat also die Proben der Reinheit nach in der Reihenfolge II, III – I – IV zu ordnen, wobei die Unterschiede durch die Zahl der +-Zeichen in Tabelle II angedeutet sind.

Tabelle II.

	Ca	*Sr*	*Al*	*Pb*	*Cu*
Pt II, III	+++	++	++	++	++
Pt I	++	+ (+)	+ (+)	+	+
Pt IV	+	(+)	o	(+)	+

Die Ergebnisse der elektrischen Untersuchungen – Restwiderstand bei tiefsten Temperaturen – hat uns Herr Meißner freundlichst zur Veröffentlichung zur Verfügung gestellt. Sie sind in Tabelle III enthalten und zeigen, daß Restwiderstand und spektroskopische Reinheit eng zusammenhängen. R und R_0 sind die Widerstände bei der Meßtemperatur und bei 0° C. Die Meißnerschen Messungen ergaben dieselbe Reihenfolge für den Restwiderstand, wie die spektroskopischen Untersuchungen; sie beweisen somit, daß die spektroskopische Untersuchung für die Beurteilung der Reinheit im Bereich kleinster Spuren geeignet ist. Das Platin IV ist somit das reinste bisher überhaupt hergestellte Platin, ja es gehört, nach der Größe r beurteilt, überhaupt zu den reinsten Metallen, die geprüft wurden. Auch letzteres entspricht durchaus unseren Erfahrungen aus Prüfungen anderer Metalle.

Tabelle III.

Widerstand verschiedener Platinproben.

	$r = R/R_0$ für			
	Pt I	*Pt* II	*Pt* III	*Pt* IV a u. b
T ° abs.	nach Meißner[1])	nach Meißner und Westerhoff[2])		nach Meißner und Graßmann[2])
273,2	1	1	1	1
20,4	$6{,}07 \cdot 10^{-3}$	$9{,}2 \cdot 10^{-3}$	$9{,}2 \cdot 10^{-3}$	$4{,}25 \cdot 10^{-3}$
4,2	$1{,}68 \cdot 10^{-3}$	—	—	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$
1,35	$1{,}65 \cdot 10^{-3}$	—	—	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$

Pt I = Platindraht von 2 mm Durchmesser, 1914 von W. C. Heraeus an P. T. R. geliefert, kurze Zeit elektrisch geglüht.

Pt II = Platindraht von 1,5 mm Durchmesser, 1931 von Dr. Feußner (Firma Heraeus) an Meißner übersandt, zwei Stunden bei 800° C getempert.

Pt III = Platindraht von 2,5 mm Durchmesser, 1931 von Dr. Feußner (Firma Heraeus) an Meißner übersandt, 24 Minuten bei 750° C getempert.

Pt IV = Platindraht von 0,6 mm Durchmesser a u. b (zwei Proben), 1931 von Dr. Feußner (Firma Heraeus) an Gerlach übersandt, 20 Minuten bei 750° C getempert.

Über die absoluten Mengen der Verunreinigungen können wir nur angenäherte Schätzungen geben, die sich auf Vergleiche mit anderen Metallen beziehen, bei welchen wenigstens eine ungefähre chemische Analyse von Verunreinigungen zum Vergleich zur Verfügung stand. Den *Cu*-Gehalt schätzen wir auf die Größenordnung 10^{-4} Proz. oder weniger; der *Pb*-Gehalt in den wenigen Aufnahmen von *Pt* IV, welche überhaupt die *Pb*-Linie 4057,8 zeigten, dürfte unter 10^{-3} Proz., der mittlere *Pb*-Gehalt also noch wesentlich tiefer liegen.

1) W. Meißner, Ann. d. Phys. (4) **47**, 1001, 1915; Zeitschr. f. Phys. **38**, 647, 1926; Ann. d. Phys. (5) **7**, 925, 1930.

2) Ausführliche Mitteilung über die zugrunde liegenden Messungen erscheint in der Zeitschr. f. Phys. Nach ihnen erhält man den kleinsten Restwiderstand schon, wenn man 20 Minuten bei 750° C tempert. Nach zweistündigem Erhitzen auf 800° C tritt aber noch keine Erhöhung dieses kleinsten Restwiderstandes auf.

Zusammenfassung.

1. Beschreibung spektrographischer Methoden für die Spurensuche bzw. Reinheitsprüfung von Metallen.
2. Darstellung der Verunreinigungen in den drei Handelssorten des Platins: das physikalisch reine Platin (Mylusstufe V mit weniger als 0,001 Proz. Verunreinigungen) läßt außer *Ca* und *Sr* noch gut erkennen: *Cu*, *Ag*, *Pd*, *Pb*.
3. Eine spektroskopisch als reinstes Platin erkannte Probe (*Pt* IV) hat nach Meißner einen Restwiderstand, welcher, zwischen 4 und 1,35° abs. unabhängig von der Temperatur, nur noch 0,3 Promille des Widerstandes bei 0° C beträgt.

Zusatz bei der Korrektur.

Herr O. Feußner von der Platinschmelze W. C. Heraeus, dem wir den Korrekturabzug sandten, hatte die Freundlichkeit, uns folgende Angaben zu machen: die *Pt*-Proben II, III, IV stammen aus der gleichen Menge Platin, die nach besonderen Methoden gereinigt war, von der aber zu verschiedener Zeit drei verschiedene Schmelzen angefertigt wurden, aus welchen die drei genannten Proben stammen. Die Probe IV war auf chemisch reinem Kalk, hergestellt aus Marmor, bezogen von E. Merck, unter aller Vorsicht geschmolzen und fertiggestellt; die Proben II und III waren auf zwei verschiedenen, ebenfalls ausgesuchten, aber nur handelsüblich reinen Kalksorten geschmolzen. — Es durfte also keinem Zweifel unterliegen, daß die Unterschiede in der spektralen Reinheit nur im Restwiderstand auf Verunreinigungen beruhen, die beim Schmelzen in das Schmelzgut eingedrungen sind. Auch beim Platin IV dürften die noch nachgewiesenen Spuren aus dem Kalk stammen; hierfür scheint uns der immerhin doch auffällige lokale Zusammenhang von $Sr + Ba$, $Ca : Sr$, $Pb : Sr$ zu sprechen, der auch bei *Pt* II und III zweifellos vorhanden ist, jedoch wegen der viel größeren Absolutmengen nicht so klar in Erscheinung tritt wie bei *Pt* IV.

Daß erhebliche und z. B. für den Restwiderstand maßgebliche Verunreinigungen erst beim Schmelzen in das Material kommen, entspricht der von uns schon öfters ausgesprochenen Vermutung (vgl. W. Gerlach und K. Ruthardt, Festschrift der Platinschmelze G. Siebert, Hanau, 1931. S. 60; ferner l. c. II. S. 162 ff).

München, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 20. Mai 1933.)

Über die positiven Lichtenbergschen Figuren.

Von S. Etinger.

(Mitteilung aus dem Heinrich-Hertz-Institut für Schwingungsforschung.)

Wird zwischen einer Platten- und einer Spitzenelektrode mit zwischenliegendem Isolator, der eine der Spitzenelektrode zugewandte lichtempfindliche Schicht trägt, eine angemessene Potentialdifferenz angelegt, so zeigen sich auf der lichtempfindlichen Schicht charakteristische, sogenannte Lichtenbergsche Figuren (Klydonogramme). Liegt der positive Pol an der Spitzenelektrode, so entstehen positive Figuren, die sehr verschieden von denjenigen (negativen) aussehen, die sich bei umgekehrter Polanordnung bilden.

Die hier mitgeteilten Untersuchungen sind mit einer Apparatur durchgeführt worden, die ursprünglich mit dem Zweck konstruiert worden war, bei Spannungsanlegung einen aus kleinen Lichtenbergschen Figuren gebildeten Strich zu erhalten, der für Gleich- und Wechselspannungsmessungen verwendbar wäre. Ein lichtdichter Kasten (Fig. 1) ist mit einer 4 mm starken Grundplatte aus Pertinax versehen. Die Grundplatte hat einerseits einen weit außerhalb des

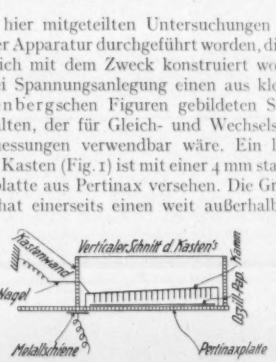

Fig. 1. Versuchsanordnung.

Kastens ragenden Rand. An diesem, unter der Grundplatte (unterhalb einer Kastenwand), ist eine schmale Metallschiene angebracht. Darüber, oberhalb der Platte, steckt in der Kastenwand ein Nagel. Letzterer ist geerdet; an der von ihm durch den Pertinaxrand isolierten Schiene liegt der andere Pol eines Hochspannungstransformators (der durch Verwendung von Gleichrichter und Kondensator auch Gleichspannung liefern kann). Zur Erzeugung der Lichtenbergschen Figuren dient ein Kamm, der aus einem Pertinaxstab und darauf äquidistant aufgesteckten, miteinander mittels eines feinen Metallfolienstreifens verbundenen Metallstiften gebildet ist und an Erde liegt. Die Füße an den Enden des Kammes sind verschieden groß (0,5–1,5 mm), die Metallstifte dagegen von gleicher Größe, so daß deren Abstand von der horizontalen Ebene von einem zum anderen Kammende zunimmt. Der Kamm wird auf einem Oszillographenpapierstreifen im

Kasten senkrecht zur Metallschiene, mit dem kürzeren Fuß ihr zugewandt, aufgestellt. Bei Anlegung einer Spannung entsprechend der Bildung positiver Figuren entsteht unter den Metallstiften ein aus kleinen solchen Figuren zusammengesetzter Strich, der an einem von der Spannung abhängenden Punkt jäh abbricht. Der Papierstreifen kann mit konstanter Geschwindigkeit am Kamm vorbeibewegt werden.

Bei der geschilderten Anordnung nimmt die Häufigkeit der sich überlagernden Figuren mit der Entfernung vom an der Schienenelektrode gelegenen Kammende bis auf Null ab. In einem gewissen Grenzbereich entstehen einzelne gesonderte Figürchen. Die durch Änderung der Entstehungsbedingungen bewirkten Veränderungen der Figurenform treten bei dieser Anordnung besonders deutlich hervor. Es bietet sich hier eine fruchtbare Methode für eine in die feinen Einzelheiten gehende Untersuchung der Figurenform bei verschiedenen Entstehungsbedingungen.

Die Figuren stellen sich immer als einheitliche Gebilde dar. Aus einem Mittelpunkt breiten sich diskrete, manchmal sich weiterverästelnde Strahlen in verschiedenen Richtungen aus. Bei unserer Anordnung sind bei ruhendem Streifen die gesonderten kleinsten Figuren annähernd kreissymmetrisch, die größeren, sich überlagernden (in stärkeren Feldern), besitzen eine gewisse Spiegelsymmetrie in bezug auf die Kammlinie. Ein stark verändertes Bild zeigen die Figuren bei Aufnahmen mit schnell bewegtem Streifen. Um möglichst isolierte Figuren (frei von Überlagerung) zu erhalten, sind solche Aufnahmen bei 50-Per.-Wechselspannung gemacht worden. Die Bewegungsgeschwindigkeit des Streifens betrug etwa 500 cm/sec. (Die bei Gleichspannung unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Figuren zeigen dieselben Grundzüge wie die bei Wechselspannung.) Die Figuren[1]) stellen auch hier ein aus einem Mittelpunkt sich ausbreitendes Strahlensystem dar, das aber folgende Besonderheiten aufweist (vgl. Fig. 2):

1. Die Strahlen verschwinden in Richtung der Streifenbewegung so gut wie vollkommen.
2. Sie sind am längsten in der der Streifenbewegung entgegengesetzten Richtung und nehmen mit dem Winkelabstand hiervon beständig ab.
3. Sie sind gekrümmt, und zwar vom Streifenrand weg auf die der Bewegung entgegengesetzte Richtung zu.

Diese Besonderheiten der elektrischen Figuren bei bewegtem Streifen treten reduziert oder überhaupt nicht auf, wenn die elektrische Leitfähigkeit des Streifens vor der Aufnahme vergrößert worden ist (etwa durch Aufbewahrung in gesättigtem Wasserdampf bei Zimmertemperatur). Dadurch sind die auf dem Streifen sich sammelnden Flächenladungen als die Urheber der Figurenänderungen erwiesen. Letztere lassen sich einfach durch die elektrostatische Wirkung erklären, die von den Flächenladungen herrührt. Infolge der Streifenbewegung sind während der Figurenbildung an derjenigen Seite des Kammes, an der der vorbeigestrichene Teil des Streifens sich befindet, die Flächenladungen größer als an der anderen Seite. Das von den Flächenladungen herrührende Zusatzfeld verläuft auf dem Streifen tangential und hat unter dem Kamm eine der Bewegung entgegengesetzte Richtung. Es breiten sich keine Strahlen gegen dieses Zusatzfeld aus; diejenigen, die einen spitzen Winkel mit ihm bilden, werden in entsprechender Weise gekrümmt und verlängert.

Der Versuch zeigt, daß die Flächenladungen die Figurenbildung entscheidend beeinflussen.

Es ist ferner aus den Aufnahmen zu ersehen, daß die Strahlen verschiedener Figuren sich gegenseitig abdrängen. Fast niemals findet bei mäßiger Häufigkeit der Figuren eine Kreuzung zweier Strahlen statt. Auch in der Gr. 3 der abgebildeten Aufnahme, im Bereich sehr intensiver Figurenbildung, zeigt sich eindeutig die Tendenz

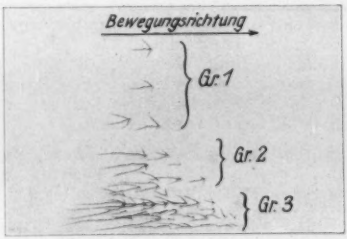

Fig. 2. Aufnahme während einer Spannungshalbwelle (50 Hz). Rechts und links Spannungsminima, Mitte Spannungsmaximum. Je nach der Häufigkeit der Figuren drei Gruppen unterschieden.

der Strahlen, sich gegenseitig auszuweichen. Dies tritt sehr kraß bei Figuren auf, die in der gleichen horizontalen Linie liegen (s. Gr. 2 der Aufnahme), somit bei solchen, die nicht gleichzeitig, sondern in gewissen zeitlichen Abständen gebildet worden sind. Die Strahlen auf dem Streifen sind also geladen, und deren Ladung ist so wirksam, daß sie die Bahn der die weiteren Strahlen bildenden Ladungsträger sichtbar beeinflussen kann. Es findet eine elektrostatische Wirkung zwischen gleichnamigen elektrischen Ladungen statt. Die

1) Sie bilden sich nicht unmittelbar hintereinander, bleiben vielmehr durch Lücken getrennt.

mit der Streifenbewegung zusammenhängenden Änderungen treten auch bei solchen Figuren auf, denen in ihrer Umgebung auf dem Streifen keine anderen vorangehen. Die sie beeinflussenden Ladungen haben keine sichtbare Spur auf dem Streifen hinterlassen, sind aber trotzdem an der Figurenbildung in hohem Maße beteiligt. (Es ist zu bemerken, daß bei der hier abgebildeten mit Wechselspannung gemachten Aufnahme die Figuren am rechten Rande der Gr. 3, die bei niedriger Spannung entstanden sind, unverkennbar den Einfluß negativer Flächenladung aufweisen.)

Die hier behandelten Lichtenbergschen Figuren, die seit langem das Objekt eifriger Untersuchungen darstellen, verkörpern ein schwieriges Problem. Es stellt sich zunächst die Frage der Polarität, die uns aber hier nicht beschäftigt, da wir uns auf die positiven Figuren beschränkt haben. Aber auch die gesondert behandelten positiven Figuren, deren Struktur besonders charakteristisch und „schön" ist, stellen eine Reihe von Fragen, die mit den Einzelheiten der Figuren verbunden sind. Unsere Aufnahmen lassen diese Einzelheiten stärker hervortreten:

1. Die Figuren zeigen eine scharfe Diskontinuität. Sie bestehen aus einzelnen, durch endliche Winkelabstände getrennte Strahlen.
2. Die Strahlen bilden oft weitere Verästelungen.
3. Die Breite der Strahlen nimmt vom Ausgangspunkt kontinuierlich ab. Bei einer Verästelung ist die Breitenänderung sehr stark; es tritt dort eine Art Spaltung des Strahles auf.
4. Bei nicht kreissymmetrischer Anordnung nimmt die Breite ebenso wie die Länge der Strahlen in Sektoren niedrigerer Feldstärke ab.
5. Bei feinen Verästelungen sind die Äste vom größeren Strahl weg gekrümmt.

Es sind von verschiedenen Autoren (Przibram, Toepler, Pedersen, Yoshida) Versuche zur Erklärung der elektrischen Figuren gemacht worden. All diese Erklärungen, die sich zum Teil gegenseitig ausschließen, haben das eine gemein, daß sie die Figuren als Projektion der in der Luft vor sich gehenden Entladungen ansehen. Es liegt nun nach unseren Feststellungen nahe, all die aufgeführten Figurenmerkmale auf die elektrostatische Wirkung der Flächenladungen zurückzuführen. Die letzteren können, wie wir gesehen haben, einzelne Strahlen auslöschen, andere wieder verlängern oder in ihrer Gestalt merklich ändern. Sie sind also nachgewiesenerweise ein außerordentlich wichtiger Faktor der Figurenbildung. Ein Versuch, sie zum wichtigsten Faktor zu machen, muß auf jeden Fall als berechtigt erscheinen. Die im folgenden dargelegte Vorstellung scheint eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich zu haben:

Ein im Luftraum sich bildender Stromkanal mündet in den Isolator – in unserem Fall: den Papierstreifen –, wodurch ein Figurenmittelpunkt entsteht. Ein hier angelangter Ladungsträger wird auf dem Streifen von der tangentialen Feldkomponente fortgeführt und schlägt sich nieder, wenn der Betrag der Feldkomponente eine gewisse untere Grenze unterschreitet (wobei auch die erworbene kinetische Energie eine Rolle spielen kann). Die Bahn des Ladungsträgers hinterläßt auf dem Streifen eine sehr feine Spur. Eine Häufung solcher Spuren läßt einen Figurenstrahl hervortreten. Ein niedergeschlagener Ladungsträger liefert einen Beitrag zum Feld und bestimmt so die Bahn des folgenden Ladungsträgers mit. Die Wirkung eines Haufens niedergeschlagener Ladungen wird zunächst in erster Linie darin zum Ausdruck kommen, daß die folgenden Ladungsträger gebremst werden. Ihre Bahn wird also immer kürzer werden. Außerdem wird auch eine gewisse Variation der Bahn in bezug auf die Richtung stattfinden. Auf solche Weise wird die in 3. vermerkte Tatsache der kontinuierlichen Abnahme der Strahlenbreite verständlich.

Ein fortgesetztes Anschwellen der Ladungen auf dem Streifen wird den Feldverlauf merklich ändern und zur Bildung neuer Strahlen Anlaß geben. Hier ist wieder die Annahme hervorzuheben, daß erst die Überlagerung einer sehr großen Zahl von Einzelbahnen der Ladungsträger einen sichtbaren Strahl ergibt. Die Felddänderung wird natürlich kontinuierlich vor sich gehen, für die Strahlenbildung ist aber wichtig, eine wie große Ladungsmenge die tangentiale Feldkomponente in einem gewissen Bereich unter die für die Fortführung der Ladungsträger erforderliche Stärke zu drücken vermag, und ferner, wo in der Umgebung des Strahlenausgangspunktes diese Stärke ihre untere Grenze unterschreitet. Wenn in einem gewissen Winkelbereich in der Nähe des Figurenmittelpunktes diese untere Grenze nicht erreicht ist, so wird in diesem Winkelbereich kein Strahl sich bilden können, selbst wenn in der Ferne die nämliche Grenze überschritten wird. Unsere Aufnahmen zeigen, daß die Figurenbildung auch von unsichtbaren Flächenladungen stark beeinflußt werden kann. Solche Ladungen entstehen nicht nur im Zusammenhang mit der Figurenbildung. Ihre Entstehung ist aber sehr wahrscheinlich in der Nähe sich ausbildender Strahlen infolge von Feldschwankungen. Nun ist es ersichtlich, daß am Fuße eines ausgebildeten Strahles das Feld sehr schwach sein wird. Die von den Flächenladungen des Strahles herrührenden Feldkomponenten superponieren sich hier in der gleichen und zwar dem ursprünglichen Feld

entgegengesetzten Richtung. Hier wird kein Strahl sich ausbilden können. Dadurch wird die in 1. aufgeführte, am meisten rätselhafte Tatsache der in den Figuren auftretenden scharfen Diskontinuität im großen und ganzen verständlich.

Auf ähnliche Weise läßt sich die Entstehung der Strahlenäste erklären. Sie bilden sich unter dem Einfluß der Flächenladung des größeren Strahles und sind infolgedessen, falls sie klein bleiben, von ihm weg gekrümmt (s. 5.). Ein Ast ist als der Endteil eines neuen, in seiner Bahn von dem alten abweichenden Strahles anzusehen, der in seinem Anfangsteil sich noch dem alten Strahl anschließt. Dies entspricht der in 2. vermerkten Tatsache, daß der Strahl bei Verästelungen sich gewissermaßen aufspaltet.

Die unter 4. verzeichnete Abnahme der Strahlenbreite und -länge in Bereichen niedriger Feldstärke folgt einfach daraus, daß bei schwächerem Feld eine geringere Ladungsmenge erforderlich ist, um es bis zur Unmöglichkeit eines weiteren Strahlenausbaues zu reduzieren.

Zusammenfassung.

Durch Verwendung einer besonderen Apparatur sind sehr einfache Lichtenbergsche Figuren auf Oszillographenpapier erhalten worden, die eine eingehende Untersuchung der Figurenform bei verschiedenen Entstehungsbedingungen ermöglichen. Bei Aufnahmen mit bewegtem Papierstreifen werden die Figuren in charakteristischer Weise stark verändert. Es zeigt sich, daß die Flächenladungen auf dem Papier von großer Bedeutung für die Figurenbildung sind. Eine auf dieser Feststellung fußende Erklärung der Entstehung der Lichtenbergschen Figuren überhaupt ist versucht worden.

Herrn Prof. Dr. H. Salinger, auf dessen Vorschlag ich die Untersuchungen am Klydonographen übernommen habe, danke ich für das lebhafte und fördernde Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

(Eingegangen 18. Mai 1933.)

Über konvergente Röntgenstrahlen.

Von Karl Fritz.

Für Röntgenstrahlung, die außerhalb der Röhre in einem kleinen Volumteil mit hinreichender Intensität konvergiert, ergeben sich auf physikalischem und medizinischem Gebiet große Anwendungsmöglichkeiten, besonders dann, wenn im „Brennpunkt" nur monochromatische Strahlen auftreten, z. B. eine charakteristische Frequenz des Antikathodenmaterials.

Am nächsten liegt wohl die Methode der optischen Totalreflektion. Um die vom Brennpunkt ausgehende Strahlung wieder zu konzentrieren, wären die Kamera- bzw. Röhrenwände so anzuordnen, daß die Strahlen dort innerhalb des Winkels der optischen Totalreflektion auftreffen und optisch reflektiert werden. Man könnte ein Umdrehungsellipsoid wählen, in dessen einem Brennpunkte sich der Antikathodenfleck befindet. Aber das zur Verfügung stehende Winkelgebiet ist für die mittleren und kurzen Wellenlängen zu klein, als daß man einen nennenswerten Raumwinkel der Brennpunktsstrahlung erfassen könnte. Auch das Verfahren, Kristallplatten geeignet zu verbiegen, ist auf zu kleinen Winkel beschränkt.

In der neuen, nun zu beschreibenden Röhre tritt, wie in allen Metallröhren, Reflektion nach Debye-Scherrer auf: wesentlich ist, daß ein sehr großer, in geeigneten Fällen der ganze Raumwinkel der vom Brennfleck ausgehenden Strahlung an so geformten Röhren- oder Kamerawänden reflektiert wird, daß alle zu einer Wellenlänge und einer Netzebenenindizierung gehörenden Debyekegel sich in einem Punkte schneiden. Dieser „Brennpunkt" kann außerhalb der Röhre liegen. – Hier und im folgenden ist der Anschaulichkeit wegen auch dann noch von Debye„kegeln" gesprochen, wenn es sich in Wirklichkeit schon nicht mehr um einzelne Kegelmäntel, sondern um Räume handelt. – Von der bekannten Seemann-Bohlinschen Fokusierungsmethode aus läßt sich der Vorgang am einfachsten beschreiben. Fig. 1 gibt die Seemann-Bohlinsche Anordnung:

A sei der Brennfleck, *B* der Spalt der Kamera, *C* das reflektierende Zylindermantelstück

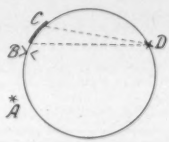

Fig. 1.

aus Kristallitmasse, dann ist *D* die zu einer bestimmten Wellenlänge und Netzebenenschar gehörige Reflektion. Diese besteht aus den Spuren der Debyekegel auf dem Film, die an dieser Stelle eine gemeinsame Tangente haben (Fig. 2). Man denke sich nun statt des Spaltes eine Lochblende oder besser den Anodenbrennfleck selbst, statt des Zylinderstückes *C* und der gesamten Kamerawand eine Rotationsfläche, die dadurch entsteht, daß der Kreisbogen *BCD* um *BD* als Achse rotiert. Vor dem Punkte *D*, dem äußeren

Brennpunkt, ist dann das Fenster anzubringen. Wir erhalten damit eine Röhre wie Fig. 3 zeigt:

K ist die isoliert eingeführte Kathode, die mit geeigneter Rückwand versehen, gleichzeitig das Fenster vor den Primärstrahlen abdeckt. Das Material der Antikathode und Röhrenwand und die zu benutzende Netzebenenschar legen den

Fig. 2.

Winkel ϑ fest. Man wird natürlich normalerweise aus Intensitätsgründen die K_α-Frequenzen der Anode benutzen. Was die Streuintensität angeht, die nicht monochromatisch zu sein braucht, so zeigt eine gewöhnliche Debyeaufnahme: die Intensität in der Umgebung einer starken Linie, wo neben der allgemeinen Streuung auch noch der Anteil des Bremsspektrums auftritt, ist gegenüber der Linienintensität, immer auf die beleuchtete Flächeneinheit bezogen, zu vernachlässigen. Bei sehr kurzwelliger Primärstrahlung könnte die Eigenstrahlung der Kamerawände die Monochromasie stören. Dann muß das Fenster aus solchem Material bestehen, daß die Störstrahlung wesentlich absorbiert wird. Auf den ersten Blick scheint die Intensität in D gering zu sein, da man ja nur einen kleinen Teilausschnitt aus den Mänteln der Debyekegel zum Schnitt bringt. Aber es ist zu bedenken, daß bei der üblichen Debye-Scherrer-Methode durch den engen Spalt nur ein winziger Raumwinkel der Strahlung benutzt wird und trotzdem bei geeigneter Anordnung die einzelnen Debyekegel,

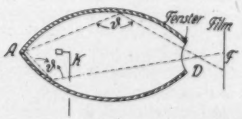

Fig. 3.

die von dem getroffenen Stäbchenteil ausgehen, auf dem Leuchtschirm sichtbar gemacht werden können. Die große Intensität bei dem beschriebenen Verfahren beruht eben auf der Größe des benutzten Raumwinkels. Zum Beispiel hatte die zu dem folgenden Anwendungsbeispiel verwandte Röhre Kupfer als Anoden- und Wandmaterial, konzentriert wurde $\lambda_{K\alpha}$ nach Reflektion an den (311) Ebenenscharen. Das ergab also eine Röhre von ungefähr Kugelform. Durch die Eigenstrahlung der Wände wird hier die Einwelligkeit nicht gestört, wohl aber der Konvergenzfleck verbreitert. Bei physikalischen

Fig. 4. 1,5 mm.

Fig. 5. 11 mm.

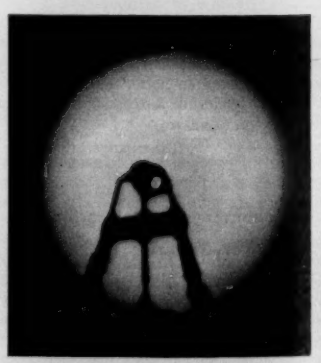

Fig. 6. 21 mm.

Fig. 4–6. Abstand D–F (s. Fig. 3). Der Öffnungswinkel des Strahlenbündels beträgt hier also über 90°.

Messungen muß jedoch ohnehin durch eine enge Lochblende abgeblendet werden, so daß durch die eigenerregte Strahlung nur noch eine Verstärkung resultiert.

Einige Aufnahmen.

Die Fig. 4–6 zeigen den seitenverkehrten Schattenriß der Kathode und ihres Halters in verschiedenen Abständen vom äußeren Bildfleck D (D–F in Fig. 3). An der Stelle des Brennpunktes D befand sich eine Bleiblende. Der Durchmesser der zylindrischen Öffnung betrug 0,5 mm, ihre Länge 0,3 mm. Die ganze Anordnung stellt also eine Lochkamera für einwellige Röntgenstrahlung dar. An der Röhre lag eine Spannung von ungefähr 25 kV bei einem Strom von 10 mA. Die Belichtungszeit betrug Bruchteile einer Sekunde bis mehrere Sekunden. Es ist leicht, noch wesentlich kürzere Zeiten zu erzielen, wenn der Anodenbrennfleck A, der hier übermäßig groß war, durch geeignete Kathodenform enger zusammengezogen wird. – Augenblicklich wird eine Röhre gebaut, in der die Kathode keine Strahlung mehr abschirmt; dabei wird das Fenster durch ein geeignet aufgehängtes absorbierendes Scheibchen vor den Primärstrahlen geschützt. Dieses würde sich in den Aufnahmen nur noch als kleiner, heller Kreis abzeichnen.

Charakteristisch für die Röhre ist also dreierlei:

1. Große Energiekonzentration in einem kleinen Raumteil außerhalb der Röhre.
2. Monochromasie.
3. Beliebige Öffnungswinkel der Strahlung.

Sie wird sich demnach allgemein da verwenden lassen, wo es sich um Energievergleich (Schwärzungsgesetz!), Energiekonzentration, Verkleinerung – Vergrößerung handelt, bei fast allen Methoden, die sich auf einer kontinuierlichen Winkeländerung monochromatischer Strahlung aufbauen lassen, um nur einige Punkte zu nennen.

Köln, Institut für theoretische Physik der Universität, 5. Mai 1933.

(Eingegangen 10. Mai 1933.)

BESPRECHUNGEN.

Emile Borel, Zeit und Raum. Von Euklid bis Einstein. Aus dem Französischen von Dr. H. Schütze. 8°. 136 S. Stuttgart 1931. Franckhsche Verlagsbuchhandlung. Geh. RM 3.20, geb. RM 4.50.

Die Schrift des berühmten französischen Mathematikers gibt ohne rechnerische Behandlung in einer gegenüber manchen anderen Darstellungen besonders klaren Sprache und durch mancherlei besonders anschauliche und geistreiche Beispiele erläutert, Gedanken über die Grundlagen der exakten Wissenschaft, besonders hinsichtlich der Probleme von Raum und Zeit wieder, wie sie heute in der Physik vielfach als die richtigen betrachtet werden. Durch die klare Darstellung werden aber auch die logischen Lücken dieser Auffassungen besonders deutlich. Alles wird aufgebaut auf einer Auffassung des Wesens der Wissenschaft, die selbst keineswegs irgendwie bewiesen ist und gegen die Einwendungen möglich sind. So finden sich eine Fülle unbewiesener Behauptungen dogmatisch hingestellt, die durchaus einer tieferen Untersuchung fähig wären. Die Gravitation kann „angesehen werden als eine analytische Eigenschaft eines Formelsystems" (S. 34). Wie kann eine Eigenschaft eines Formelsystems Steine bewegen?

Die meisten logischen Fehler sind unvollständige Disjunktionen, die entstehen, indem nicht alle logischen Möglichkeiten gesehen werden. Aber dem Verfasser ist auch nicht bewußt, daß man aus Ist-Sätzen keinen Kann-Satz ableiten kann. So schließt er (S. 134): Man ist im 19. Jahrhundert trotz aller Anstrengungen nicht zu einer mechanischen Theorie des Lichtes und der Elektrizität gekommen. Also kann man diese nicht so behandeln.

Die Schrift verdient wegen ihrer Klarheit von jedem Interessierten kritisch durchdacht zu werden. Dingler.

George Jaffé, Zwei Dialoge über Raum und Zeit. Kl.-8°. 104 S. Leipzig 1931. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Kartoniert RM 5.20.

Wenn diese, Berkeley nachgebildete Unterhaltung zwischen einem theoretischen Physiker und einem überaus gutwilligen Laien, der sich übertriebenerweise als Philosoph bezeichnet, eine populäre Einführung in Gedankengänge bilden soll, wie sie über Raum und Zeit in der theoretischen Physik heute vielfach vertreten werden, so liegt hier eine sehr liebenswürdige und angenehm lesbare Gabe vor. Erhebt die Schrift aber den Anspruch, ihre Aussagen (wenn auch nur „philosophisch") zu begründen, so muß gesagt werden, daß man jede beliebige vorgegebene These auf diese Weise begründen kann. Verfasser geht von einer bestimmten philosophischen Ansicht (einer Metaphysik) aus, die er ohne weitere Erörterung als richtig unterstellt. Daraus folgt dann alles andere. Aber diese Relativität des eigenen Ausgangspunktes ist dem Verfasser wohl nicht bewußt geworden. Dingler.

S. Friedlaender, Kant gegen Einstein. Fragelehrbuch. (Nach J. Kant und E. Marcus.) Gr.-8°. 80 S. Berlin 1932. Der Neue Geist Verlag. Brosch. RM 2.80.

Verfasser vertritt in Form eines Katechismus die Kantsche Erkenntnistheorie und Naturphilosophie in der Art, wie sie von Ernst Marcus aufgefaßt und zu erweitern versucht wurde, gegenüber dem Empirismus. Dingler.

H. Koschmieder, Dynamische Meteorologie. Bd. II. 376 S. Mit 137 Fig. u. 1 Tafel. Leipzig 1933. Akademische Verlagsgesellschaft. Geb. RM 26.—, RM 24.—.

Das Buch erscheint als 2. Band der „Physik der Atmosphäre", einer Sammlung lehrbuchartiger Monographien aus dem Gebiete der Meteorologie und soll dem Studenten und Meteorologen die Hilfsmittel an die Hand geben, die er bei seinen Arbeiten braucht. Das Werk will keine erschöpfende Darstellung der dynamischen Meteorologie sein und bringt stofflich weniger als z. B. Exners Dynamische Meteorologie. Doch bedeutet dies eher einen Vorzug als einen Nachteil. Die Darstellung, aufgebaut auf den einfachen Voraussetzungen der Gasgleichung, des 1. und 2. Hauptsatzes, den Bewegungsgleichungen und der Kontinuitätsgleichung, führt in klarer, mathematisch sauberer Weise zu den grundlegenden Theorien der dynamischen Meteorologie. Das Schwergewicht liegt auf der physikalischen Begründung der Ansätze und der Diskussion der Ergebnisse. Selbst die verwendeten physikalischen Gesetze werden jeweils in einem besonderen Kapitel neu abgeleitet, anschließend wird diskutiert, welche Grenzen diesem Hilfsmittel gesteckt sind. Die mathematische Rechnung ist einfach und wird überall ohne Sprünge bis zum Ende durchgeführt sowie durch Dimensionsbetrachtungen ergänzt, was für die Verwendung des Werkes als Lehrbuch äußerst wertvoll ist und einen Blick in den sorgfältigen Unterrichtsbetrieb des Verfassers tun läßt. Bei Näherungsrechnungen wird an Hand von Zahlenbeispielen der entstehende Fehler abgeschätzt, ebenso werden Grenzfälle gesondert diskutiert. Das Ganze wird durch vorbildliche, sehr instruktive Figuren ergänzt, so daß sich hier mathematische Korrektheit mit größter Anschaulichkeit und klarer Entwicklung der Grundgedanken vereinigt. Auf schwierigere Probleme wird hingewiesen, ebenso wird neuere Literatur dazu angegeben. Wünschenswert wäre gewesen die Behandlung der Bjerknesschen Störungsgleichungen, die wohl den größten Fortschritt in der dynamischen Meteorologie bedeuten und die ohne allzu große Anforderungen an den Leser dargestellt werden können.

Der Aufbau des Buches zeigt eine Dreiteilung. Im 1. Buch, der Statik, bringt der Verfasser im I. Kapitel die Zustandsgrößen und Gasgleichungen für Luft. Im II. Kapitel kommt die eigentliche Statik zu Worte, wobei besonders gut die Grundaufgaben der Statik herausgearbeitet werden. Ein III. Kapitel behandelt die quasistatischen Bewegungen. Das 2. Buch ist der Kinematik gewidmet. Es werden die Eigenschaften der Stromfelder (Kap. IV) und ihr kinematischer Aufbau (Kap. V) behandelt, und zwar zunächst einfache Stromfelder, aus denen dann durch Überlagerung kompliziertere hergeleitet werden. Schöne Beispiele hierzu werden aus der Zyklonen- und Aufwindtheorie entnommen. Im 3. Buch, der Dynamik, werden zunächst die stationären Bewegungen ohne Reibung (Gradientwind) und dann unter Berücksichtigung der Reibung (Ekman-Spirale) entwickelt. Ein kleiner Schritt führt weiter zu den nichtstationären, aber periodischen Bewegungen, die in einem besonderen Kapitel, lineare Schwingungen, behandelt werden. Zum Schluß werden noch einige Energiebetrachtungen durchgeführt. Neue Zahlentafeln, die auf Grund neuer Konstantenwerte berechnet wurden, schließen das vortreffliche Werk ab.

Weickmann.

G. Mahler †, Physikalische Formelsammlung. Neubearb. v. K. Mahler. Sammlung Göschen, Nr. 136. Kl.-8°. 152 S. Mit 71 Fig. 6., verbesserte Aufl. Berlin und Leipzig 1933. W. de Gruyter. Geb. RM 1.62.

Aus Besprechungen früherer Auflagen sei wiederholt, daß das Büchlein in knapper Form (ohne Ableitungen und Erörterungen) den in der höheren Schule und den Anfangsvorlesungen der Hochschule üblichen Stoff umfaßt. Der meiste Raum wird den Grundlagen und elementaren Gesetzen eingeräumt, doch sind auch kinetische Gastheorie, die Dreielektrodenröhre, die spezielle Relativitätstheorie und das einfachste Bohrsche Atommodell kurz behandelt. In der Elektrizitätslehre steht das internationale Maßsystem an der Spitze.

Das praktische Büchlein wird vielen Studierenden und manchem Lehrer nützlich sein.

E. Nies.

Leo Tamari, Die Materie, ihr Wesen, ihre Trägheit und ihre Schwere. Gr.-8°. 142 S. Berlin 1932. Carl Heymanns Verlag. Brosch. RM 6.—.

Verfasser geht von gewissen Anschauungen Spinozas aus, setzt Raum = Äther = Kontinuum = Substanz = denkende Substanz (S. 20, 39) und „leitet" daraus eine Physik her, welche weitgehend mit der heutigen übereinstimmt.

Eine Kritik des Erkenntnisvermögens fehlt, so wird alles dogmatisch supponiert. Die Schlußmethoden bleiben unkontrolliert und sind meist ohne Beweiskraft.

Ein ehrliches Ringen, aber mit völlig unzureichenden Mitteln, in seiner Selbsteinschätzung unterstützt durch den Umstand, daß solch vage Schlußweise und Systematik heute auch in wissenschaftlichen Produktionen dort, wo nicht gerechnet wird, häufig auftreten. Dingler.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: William Murdoch Cumming in Glasgow zum Young-Professor für Technische Chemie am Royal Technical College in Glasgow, der Privatdozent für Physik an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Wilhelm Kast zum a. o. Professor ebenda.

Gestorben: Der Observator an der Universitäts-Sternwarte in Berlin Professor Dr. Georg Struve.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.